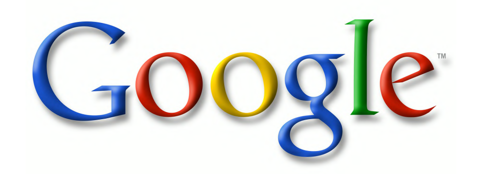
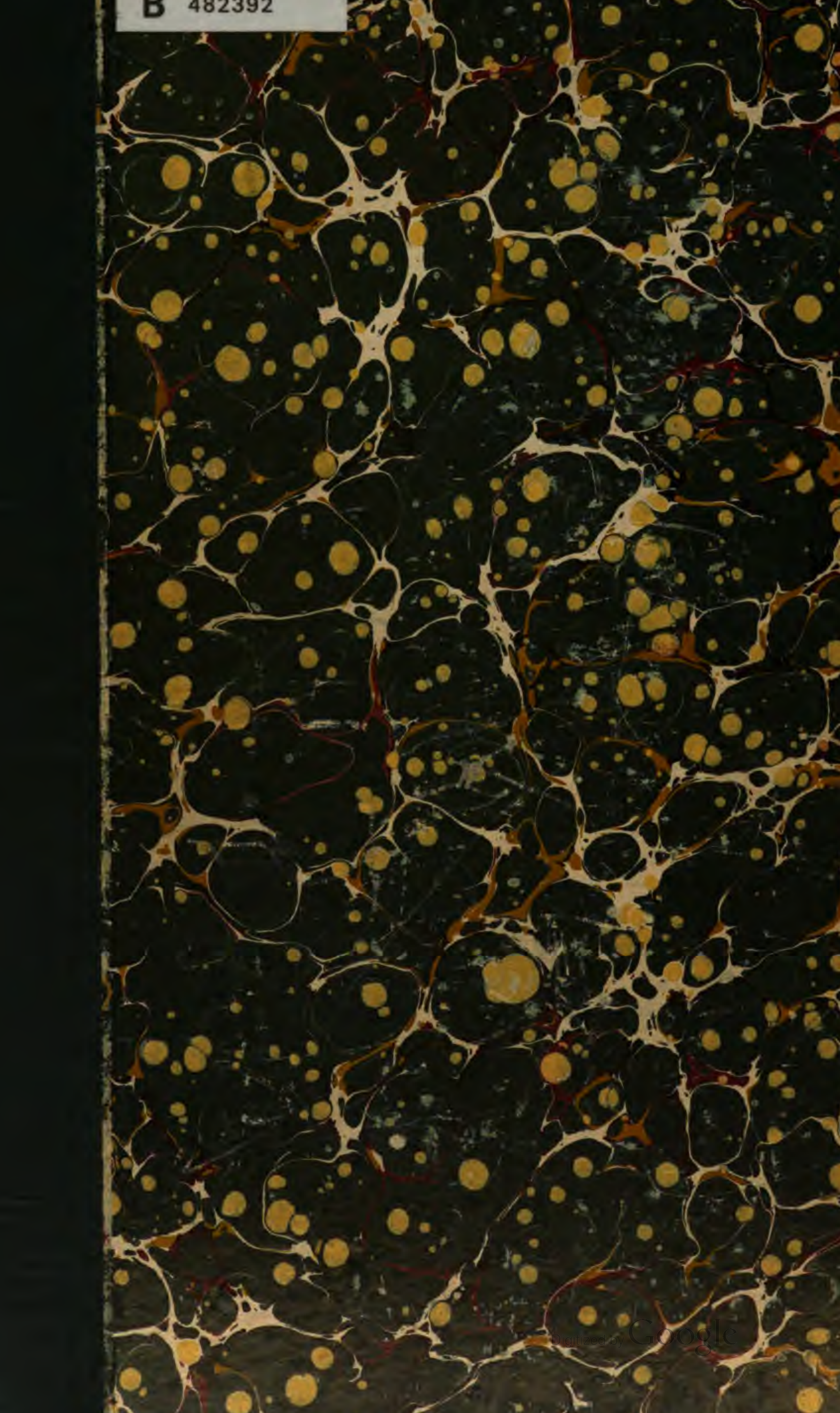
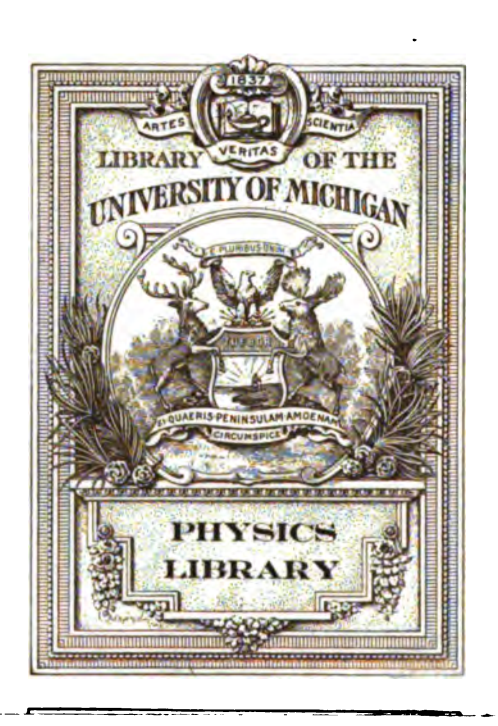





1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE
PHYSICS
LIBRARY



Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus

In fünf Bänden

Bearbeitet von

Prof. Dr. **F. Auerbach**-Jena, Prof. Dr. **K. Baedeker** † - Jena, Prof. Dr. **P. Cermak**-Giessen, Prof. Dr. **H. Diesselhorst**-Braunschweig, Prof. Dr. **A. Eichenwald**-Moskau, Priv.-Doz. Dr. **A. Gehlhoff**-Berlin, Prof. Dr. **E. Gehrcke**-Charlottenburg, Prof. Dr. **H. Geiger**-Charlottenburg, Dr. **R. v. Hirsch**-München, Geh. Rat Prof. Dr. **W. Jaeger**-Berlin, Prof. Dr. **J. Königsberger**-Freiburg i. B., Prof. Dr. **K. F. W. Kohlrausch**-Wien, Prof. Dr. **F. Krüger**-Danzig, Geh. Rat Prof. Dr. **O. Lummer**-Breslau, Prof. Dr. **W. Matthies**-Basel, Geh. Rat Prof. Dr. **E. Riecke** † - Göttingen, Prof. Dr. **W. H. Schmidt** † - Giessen, Priv.-Doz. Dr. **E. Schrödinger**-Wien, Prof. Dr. **E. v. Schweidler**-Innsbruck, Prof. Dr. **M. v. Smoluchowski** † - Lemberg, Prof. Dr. **M. Trautz**-Heidelberg, Geh. Rat Prof. Dr. **W. Voigt**-Göttingen

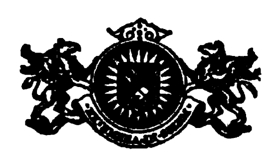
Herausgegeben von

Prof. Dr. L. Graetz

Band I

Elektrizitätserregung und Elektrostatik

Mit 226 Abbildungen im Text



Leipzig
Verlag von Johann Ambrosius Barth
1918

Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus

In fünf Bänden

Bearbeitet von

Prof. Dr. **F. Auerbach**-Jena, Prof. Dr. **K. Baedeker** †-Jena, Prof. Dr. **P. Cermak**-Giessen, Prof. Dr. **H. Diesselhorst**-Braunschweig, Prof. Dr. **A. Eichenwald**-Moskau, Priv.-Doz. Dr. **A. Gehlhoff**-Berlin, Prof. Dr. **E. Gehrcke**-Charlottenburg, Prof. Dr. **H. Geiger**-Charlottenburg, Dr. **R. v. Hirsch**-München, Geh. Rat Prof. Dr. **W. Jaeger**-Berlin, Prof. Dr. **J. Königsberger**-Freiburg i. B., Prof. Dr. **K. F. W. Kohlrausch**-Wien, Prof. Dr. **F. Krüger**-Danzig, Geh. Rat Prof. Dr. **O. Lummer**-Breslau, Prof. Dr. **W. Matthies**-Basel, Geh. Rat Prof. Dr. **E. Riecke** †-Göttingen, Prof. Dr. **W. H. Schmidt** †-Giessen, Priv.-Doz. Dr. **E. Schrödinger**-Wien, Prof. Dr. **E. v. Schweidler**-Innsbruck, Prof. Dr. **M. v. Smoluchowski** †-Lemberg, Prof. Dr. **M. Trautz**-Heidelberg, Geh. Rat Prof. Dr. **W. Voigt**-Göttingen

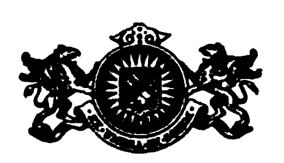
Herausgegeben von

Prof. Dr. L. Graetz

Band I

Elektrizitätserregung und Elektrostatik

Mit 226 Abbildungen im Text



Leipzig
Verlag von Johann Ambrosius Barth
1918

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Vorwort.

Das Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus ist aus dem Bedürfnis hervorgegangen, die fast unübersehbare Fülle von Arbeiten aus allen Kulturländern über dieses Gebiet in ihren Methoden und Resultaten zu sammeln und zu einem wohlgeordneten Ganzen zu vereinigen. Es erstrebt dabei möglichst Vollständigkeit bei tunlichster Kürze und gibt eine systematische und kritische Darstellung des Gesamtgebietes der Elektrizitätslehre, wobei es überall alle Verzweigungen berücksichtigt, an denen diese Wissenschaft so reich ist. Die Anlage ist eine derartige, daß der Leser über irgendeine ihn interessierende Frage vollständig alles beisammen findet, was über die betreffende Frage bisher an das Licht gebracht worden ist, und daß er insbesondere eine vollständige Auskunft über die einschlägige Literatur erhält. Bei dem vielfachen Ineinandergreifen aller Gebiete der Elektrizitätslehre und bei der Vielseitigkeit der zur Untersuchung herangezogenen Methoden ist eine gewisse Kenntnis des Gesamtgebietes der Elektrizität überall vorausgesetzt, so daß in jedem Abschnitt das gesamte Rüstzeug der Wissenschaft, ohne lehrbuchartige Beschränkung, herangezogen werden konnte. Eine Reihe hervorragender Physiker sind der Aufforderung des Herausgebers in äußerst dankenswerter Weise gefolgt und haben die einzelnen Teile des Werkes nach diesen Gesichtspunkten bearbeitet, so daß der Herausgeber mit Befriedigung behaupten kann, daß das Werk die vollständige Höhe der Wissenschaft von der Elektrizität in ihrem augenblicklichen Zustand darstellt.

Die Einteilung des auf fünf Bände berechneten Werkes ist folgende:

Bd. I Elektrizitätserregung und Elektrostatik.
Bd. II Elektrische Ströme.
Bd. III Elektronen und Ionen in Gasen, Flüssigkeiten und Metallen.
Bd. IV Magnetismus und Elektromagnetismus.
Bd. V Induktion, Schwingungen, Elektrotechnik, Theorie.

In dem jetzt vollständig vorliegenden Bd. I sind in der Elektrostatik — nach der Behandlung der Apparate und Messungen — bei der Untersuchung

der Dielektrika auch die elektrische Dispersion und Absorption ausführlich dargestellt, ferner die Elektrooptik und die Elektrostriktion, und an die letztere ist, wegen der gleichartigen Behandlungsweise, auch die Magnetostriktion gleich angeschlossen worden. Die Elektrizitätserregung ist in den Abschnitten Reibungselektrizität, Pyro- und Piezoelektrizität, Galvanische Elemente, Thermoelektrizität behandelt.

Von den weiteren Bänden des Werkes liegen eine größere Anzahl von Abschnitten bereits vor. Der Krieg hat, wie überall in der Wissenschaft so auch hier, störend gewirkt, indem er durch Verhinderung einer Anzahl von Mitarbeitern die beabsichtigte rasche Vollendung des Werkes verzögert hat.

München, im September 1917.

Prof. Dr. L. Graetz.

Inhaltsverzeichnis.

Elektrizitätserregung und Elektrostatik.

Die Reibungselektrizität von L. Graetz.

Elektrisiermaschinen und Apparate von Heinr. W. Schmidt.

Elektrostatische Meßapparate und Messung elektrostatischer Größen von P. Cermak.

Dielektrizität von E. Schrödinger.

Die Anomalien der dielektrischen Erscheinungen von E. v. Schweidler.

Elektrostriktion und Magnetostriktion von R. v. Hirsch.

Elektrooptik von W. Voigt.

Pyroelektrizität und Piezoelektrizität von Eduard Riecke.

Galvanische Elemente von M. Trautz.

I. Elektrostatik.

Die Reibungselektrizität.

Von L. GRAETZ.

(Die Literatur ist bis Mitte 1911 berücksichtigt.)

§ 1. Historisches.

1. Die Kenntnisse, welche die Physik bis zu den berühmten Entdeckungen von GALVANI und VOLTA über die Elektrizität besaß, beruhten völlig auf der uralten Erfahrungstatsache, daß man manche Körper, wie Bernstein (ἤλεκτρον), Schwefel, Glas, Kautschuk, durch Reiben mit einem Tuch oder mit einem Fell in einen gegenüber dem normalen veränderten Zustand versetzen könne, in welchem diese Körper imstande waren, leichte Körperchen in ihrer Nähe, wie Papierschnitzel, Markkugeln, Asche, anzuziehen und unter Umständen auch wieder abzustoßen. Da auch Magnete in bezug auf Eisen oder Stahl ähnliche Kräfte zeigen, so war es eine erste wissenschaftliche Erkenntnis, als GILBERT 1600 die Wirkungen der geriebenen Körper als elektrische von den magnetischen scharf unterschied. Man sagt kurz, der geriebene Körper enthalte Elektrizität.

2. Daß die leichten Körperchen, nachdem sie angezogen waren, häufig von dem geriebenen Körper wieder fortfliegen, also abgestoßen werden, beruht bekanntlich darauf, daß sie bei der Berührung mit dem elektrischen Körper selbst elektrisch geworden sind, so daß dann Kräfte zwischen zwei elektrischen Körpern, nicht Kräfte zwischen einem elektrischen und einem (scheinbar) unelektrischen Körper vorhanden sind. Diese neue Erkenntnis verdankt man O. v. GUERICKE 1671, später wurde sie von DUFAY 1733 noch einmal ausgesprochen. Durch Berührung mit einem elektrischen Körper kann man also anderen Körpern Elektrizität mitteilen und es zeigt sich, daß zwei Körper, die von demselben elektrischen Körper durch Berührung elektrisiert worden sind, sich gegenseitig abstoßen und auch beide von dem elektrisierten Körper abgestoßen werden.

3. Die weitere wichtige Feststellung, daß man durch Reiben die Körper zwar elektrisch machen kann, daß aber verschiedene Körper sich in gewissem Sinne entgegengesetzt verhalten, nämlich als positiv und negativ elektrisiert, rührt ebenfalls von DUFAY aus dem Jahre 1734 her. Die Art der Elektrizitätserregung aber bei der Reibung verschiedener Körper erwies sich bei den vielen Versuchen, die nach dieser Zeit gemacht wurden, außerordentlich wechselnd, was zum größten Teil auf Oberflächenverschiedenheiten beruht. Insbesondere zeigte CANTON[1]) 1762, daß derselbe Körper bei Reibung mit verschiedenen Reibzeugen je nach seiner Oberflächenbeschaffenheit und Temperatur bald positiv, bald negativ wird. Die Berechtigung, die in verschiedenfacher Weise elektrisierten

[1]) CANTON, Phil. Trans. 1760.

Körper als positive und negative zu unterscheiden, war nicht vollständig durch die Tatsache gegeben, daß gleichnamig elektrisierte Körper sich abstoßen, ungleichnamige sich anziehen. Wenn diese Tatsache auch einen polaren Unterschied aufzeigt, so lag die Berechtigung, quantitativ die Körper als positiv und negativ zu unterscheiden, erst dann vor, als man nachwies, daß entgegengesetzte Ladungen sich wirklich zu Null vereinigen können. Dieser Nachweis wurde vorbereitet durch WILCKE[1]) 1758, welcher zeigte, daß bei der Reibung beide Elektrizitäten an den beiden geriebenen Körpern auftreten. Daß von beiden Elektrizitätsarten die gleiche Menge erzeugt wird, so daß sie sich zusammen vollständig neutralisieren, wurde von AEPINUS in einem speziellen Fall nachgewiesen. Allgemein wurde dieses Gesetz erst durch einen Versuch von RIGHI[2]) bewiesen. Er rieb Schellack mit einem Seidenkissen, und legte jeden von beiden Körpern in eine isolierte, mit einem Deckel versehene Metallbüchse (FARADAYS Eiseimer). Als der Schellack in der Büchse lag, erwies sich diese negativ, bei der Seide erwies sie sich positiv. Als aber beide zugleich hineingelegt waren, war sie unelektrisch.

4. Die Unterschiede im elektrischen Verhalten zwischen den Isolatoren und Leitern wurden von STEPHEN GRAY 1731—1736 nachgewiesen. Die Bezeichnung „Leiter (Konduktor) der Elektrizität" rührt von J. TH. DESAGULIERS 1739 her. GRAYS Entdeckung und scharfe Darlegung dieser fundamentalen Unterschiede, welche erst Klarheit in viele sonderbare Erscheinungen brachte, war offenbar eine der wichtigsten in dieser Frühperiode der elektrischen Wissenschaft.

5. Die Erscheinungen der Influenzwirkungen der Elektrizität wurden von HAWKSBEE 1707 zuerst entdeckt und klar ausgesprochen. CANTON wies 1753 bestimmt nach, daß an dem genäherten Ende des influenzierten Körpers die ungleichnamige Elektrizität vorhanden ist, was noch von FRANKLIN nicht erkannt war. Die auf den Influenzwirkungen beruhende Leidener Flasche wurde bekanntlich von CUNÄUS in Leiden 1746 und fast gleichzeitig von E. v. KLEIST 1747 gefunden.

6. Die Lehre von dem Gleichgewicht der Elektrizität auf Leitern und Isolatoren wurde der mathematischen Behandlung zugänglich durch das COULOMBsche Gesetz, daß die Kraft K zwischen zwei mit den Elektrizitätsmengen e_1 und e_2 geladenen kleinen Körpern, deren Entfernung r ist, gleich ist

$$K = \frac{f e_1 e_2}{r^2}$$

wobei diese Kraft eine abstoßende ist, wenn $e_1 e_2$ positiv, eine anziehende, wenn $e_1 e_2$ negativ ist. Der Faktor f hängt ab von dem Maß, in welchem man die Ladungen e_1 und e_2 mißt. Macht man $f = 1$, so mißt man die Größe der Ladungen aus den elektrostatischen Kräften, welche sie ausüben und erhält dann das elektrostatische Maßsystem, in welchem die Ladung Dimensionen hat, die sich aus der Dimensionalgleichung

$$[K] = \left[\frac{e^2}{r^2}\right]$$

ergeben, nämlich

$$e = \left[\frac{M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}}}{T}\right]$$

[1]) FRANKLINS Briefe, übersetzt von WILCKE, Leipzig 1758, p. 272. (RIESS macht darauf aufmerksam [Pogg. Ann. **160.** 592. 1877], daß die Seitenzahl 272 zweimal vorkommt. Gemeint ist die erste.)

[2]) A. RIGHI, Nuov. Cimento (2) **9.** 141. 1873 (nach P. RIESS, l. c., p. 593).

Die Versuche von COULOMB[1]) wurden mit der Drehwage ausgeführt. Der Wagebalken bestand aus einem etwa 3 cm langen Schellackstäbchen, an dem auf jeder Seite ein Glasfaden von etwa 8 cm Länge angeklebt war. Die Glasfäden waren auch mit Schellack überzogen. Der eine Glasfaden trug an seinem Ende eingekittet eine vergoldete Hollundermarkkugel von 1 cm Durchmesser, der andere eine kleine runde vertikalgestellte Glimmerscheibe. An letzterer wurde durch ein Fernrohr die Stellung des Wagebalkens und die Schwingungen bestimmt. Der ganze Wagebalken war 1—2 g schwer und wurde von COULOMB an einem etwa 0,07 mm dicken Silberdraht aufgehängt. Auch die Standkugel war eine vergoldete Hollundermarkkugel. Die Zerstreuung der Ladungen durch die Stützen und durch die Luft wurde bestimmt, indem die Ladungsabnahme dq der vorhandenen Ladung q und der Zeit proportional gesetzt wurde:

$$dq = -\alpha q \, dt\,.$$

also

$$q = A e^{-\alpha t}$$

Durch Messungen bestimmt man aus dieser Formel den Zerstreuungskoeffizienten α.

Die Abhängigkeit der Kraft von der Entfernung wurde dadurch bestimmt, daß die feste und die bewegliche Kugel zur Berührung gebracht und beide zusammen von außen geladen wurden. Durch ihre gegenseitige Abstoßung bewegte sich der Balken und man konnte durch Drehen des Torsionskreises dem Faden, an dem er hing, solche Torsionen α erteilen, daß der Balken unter einem Winkel β zur Ruhe kam. Zusammengehörige Werte von α und β, zugleich mit den aus dem quadratischen Abstoßungsgesetz berechneten β sind aus COULOMBS Versuchen und aus denen von RIESS[2]) in folgender Tabelle zusammengestellt (aus WIEDEMANN, Elektrizität, I., p. 57):

COULOMB			RIESS		
α	β	β berechnet	α	β	β berechnet
0°	36°	—	0°	42°	—
126°	18°	18° 6′	70°	28°	27° 44′
567°	8° 30′	9° 4′	100°	23°	23° 42′

Die Abhängigkeit der Kraft von der Größe der Ladung wurde in der Weise bestimmt, daß zuerst die feste und die bewegliche Kugel mit irgendwelchen Ladungen versehen wurden und daß dann die eine oder die andere mit einer isolierten gleich großen Kugel berührt wurde, wodurch ihre Ladung geteilt und auf die Hälfte, bei nochmaliger Berührung auf ein Viertel usw. heruntergebracht wurde. So zeigte es sich, daß die Kräfte dem Produkt $e_1 e_2$ proportional waren.

7. Das Vorzeichen der durch Reibung zweier Körper auf dem einen oder dem anderen entwickelten Elektrizität läßt sich nicht ohne weiteres ein für allemal festsetzen. Je nach dem Verhalten seiner Oberflächenschicht kann ein Körper bald positiv, bald negativ elektrisch werden, wenn er mit einem anderen gerieben wird. Bei Glas, Glimmer und Ebonit zeigen sich solche Verschiedenheiten, die schon seit alter Zeit bekannt sind, besonders auffallend. Aber durch Reiben mit Zinnamalgam wird Glas immer in derselben Art elektrisch, was von CANTON 1762 zuerst gefunden wurde. Darauf beruht die unzweideutige Festsetzung, welche Elektrizität positiv genannt wird, nämlich die des Glases, wenn es mit Zinnamalgam gerieben ist. Das (KIENMAYERsche) Zinnamalgam wird auf ein-

[1]) COULOMB, Mem. de l'Acad. de Paris 1785, p. 57.
[2]) P. RIESS, Reibungselektrizität 1. 93.

gefettetes Leder aufgestrichen. Schießbaumwolle, Kollodium und Pyroxylinpapier werden dagegen beim Reiben mit fast allen Körpern, auch schon mit der Hand, stark negativ elektrisch. Bei der Reibung von isolierten Metallen mit Isolatoren sind die Resultate sehr verschieden. Im allgemeinen werden die Metalle beim Reiben mit Flanell, mit der Hand, Elfenbein negativ, beim Reiben mit Schwefel positiv; doch treten unter Umständen, besonders bei starker Reibung, auch die entgegengesetzten Ladungen auf.[1])

Praktische Wichtigkeit hat die Tatsache, daß Treibriemen von Maschinen[2]) und Papier in Papiermaschinen oft, namentlich in trockenen Räumen, durch Reibung stark elektrisch werden und unter Umständen Veranlassung zur Entstehung von Funken und Feuersgefahr geben können.

Eis mit anderen Körpern gerieben wird fast immer positiv elektrisch.[3]) In flüssiger Luft enthaltenes Eis wird ebenfalls durch Reibung positiv, die geriebenen Körper werden negativ elektrisch. Daher erscheinen Metalle, aber auch Isolatoren, in flüssige Luft isoliert gehängt, beim Herausnehmen immer negativ elektrisch.[4])

Auch bei den Muskelbewegungen des menschlichen Körpers tritt Elektrizitätsentwickelung auf.[5]) Strecken des Knies bringt negative Elektrisierung der Hand, Beugen des Knies positive hervor. Kontraktion der Oberarmmuskel macht die entsprechende Hand negativ, Strecken positiv. Die Elektrisierungen entstehen nach HEYDWEILLER durch die Muskelströme, die entgegengesetzte Elektrizität ist immer an anderen Teilen des Körpers zu finden. HEYDWEILLER zeigte, daß dabei Spannungen bis zu 1000 Volt entstehen und daß die Elektrizitätsmenge, die bei der Kontraktion eines Arm- oder Beinmuskels geschieden werden, zwischen 2 und $5 \cdot 10^{-8}$ Coulomb liegen. Bei der Wiederholung dieser Versuche durch TERESCHIN und GEORGIEWSKY[6]) wurden die Resultate zwar wieder gefunden, doch zeigte es sich, daß außer den Muskelströmen wesentlich Reibungsvorgänge sowohl durch die Kleidung als an der Unterlage und eventuell auch kondensierende Eigenschaften der Kleidung in Betracht kommen.

Eigentümlich verhalten sich die Haare gewisser Tiere. Das Haar eines Gemsbartes, von der Wurzel zur Spitze gestrichen, wird positiv, von der Spitze zur Wurzel gestrichen, zuerst negativ.[7])

Bei den Vögeln werden die Flaumfedern und Flaumhaare beim Streichen durch die Luft negativ, die langen Haare und Federn positiv.[8]) Daher richten sich die Flaumfedern durch Abstoßung auf und ziehen die langen Haare an, die sich dadurch als Decke über sie legen und eine gute Wärmeisolation bilden.

§ 2. Quantitative Gesetze der Entwickelung der Elektrizität durch Reibung.

8. Die Tatsache, daß bei der Entwickelung der Elektrizität durch Reibung auf den beiden sich reibenden Flächen die beiden Arten der Elektrizität entstehen, auf der einen die positive, auf der anderen die negative Elektrizität, und zwar in völlig gleichem Betrage, diese Tatsache weist darauf hin, daß durch den Prozeß der Reibung die Elektrizität nicht erzeugt wird, wie man früher annahm, sondern daß durch ihn nur die schon vorhandenen Elektrizitäten getrennt werden. Diese Auffassung stimmt aufs beste überein mit der Anschauung, zu

[1]) Näheres siehe WIEDEMANN, Elektrizität, I., p. 906 f.
[2]) Siehe z. B. K. RICHTER, Elektrot. Ztschr. **16.** 176. 1895.
[3]) L. SOHNCKE, Wied. Ann. **28.** 550. 1886.
[4]) H. EBERT u. B. A. HOFMANN, Ann. d. Phys. (4) **2.** 706. 1900. Auch L. BLEEKRODE ibidem **12.** 218. 1903.
[5]) A. HEYDWEILLER, Ann. d. Phys. (4) **8.** 227. 1902.
[6]) S. TERESCHIN und A. GEORGIEWSKY, Phys. Ztschr. **8.** 569. 1907.
[7]) F. v. KOBELL, Pogg. Ann. **118.** 594. 1863.
[8]) S. EXNER, Arch. f. d. ges. Physiologie **61.** 427. 1895; **63.** 305. 1896.

der die gesamte Entwickelung der Elektrizitätslehre allmählich hingeführt hat, daß die Elektrizität ein für sich bestehender, in Atome, Elektronen, geteilter Stoff sei. Sicher ist diese Auffassung richtig für die negative Elektrizität. Ob die positive Elektrizität ein für sich bestehender Stoff sei oder ob sie aufgefaßt werden muß als Materie minus negativer Elektrizität, ist noch unsicher, aber sehr wahrscheinlich.

Die Frage, welcher von den beiden sich reibenden Körpern positiv, welcher negativ elektrisch wird, ist zwar in jedem einzelnen Falle durch den Versuch leicht zu entscheiden. Aber dieselben aneinander geriebenen Körper geben unter scheinbar gleichen Umständen zu verschiedenen Zeiten die entgegengesetzten Resultate. In Wirklichkeit sind aber die Umstände nicht gleich. Die Oberfläche der Körper, auf die es ja hier ankommt, enthält immer kondensierte Gasschichten wechselnder Beschaffenheit, und es ist in vielen Fällen schwer, sogar unmöglich, die Gleichheit zweier Oberflächen bei zwei verschiedenen Beobachtungen herzustellen, resp. zu kontrollieren. So wird Guttapercha mit brauner Oberfläche mit fast allen Körpern gerieben negativ, hat die Oberfläche aber bläulichen Strich erhalten, so wird sie positiv. Zum Teil liegt die Verschiedenheit auch an der Art des Reibens, ob mit starkem oder schwachem Druck gerieben wird. Das findet man bei Glas, Paraffin, Schellack, Siegellack usw. Änderungen der Oberfläche zeigen besonders Glas und Glimmer. Außerdem können bei schon früher elektrisierten Körpern durch Fortnehmen der oberflächlichsten Schicht die tieferliegenden Rückstände in Erscheinung treten.

Man hat vielfach versucht[1]), die Körper in eine Spannungsreihe für Reibungselektrizität zu ordnen, so daß jeder vorhergehende Körper mit einem der folgenden gerieben positiv wird, der folgende negativ. Solche Reihen sind von Wilcke, Faraday, Riess und anderen aufgestellt worden. Die Faradaysche Reihe ist z. B.:

+ Katzen- und Bärenfell, Flanell, Elfenbein, Federkiele, Bergkristall, Flintglas, Baumwolle, Leinwand, weiße Seide, Hand, Holz, Lack, Metalle, Schwefel —.

Indes weichen die Reihen verschiedener Beobachter oft wesentlich voneinander ab, was zum Teil ohne weiteres an der verschiedenen Oberflächenbeschaffenheit der untersuchten Körper liegt.

Aber es gibt auch Widersprüche gegen die Spannungsreihe, die bei aller Vorsicht auftreten. Riess[2]) gibt folgendes Beispiel: Eine reine Glasfläche an einer reinen Quecksilberfläche gerieben wird positiv, an einer oxydierten negativ. Ferner wird jedes Glas an einem mit Kienmayerschem Amalgam bestrichenen Leder gerieben positiv und ebenso Ebonit. Aber Ebonit mit glänzender Oberfläche wird an reinem Quecksilber negativ, an oxydiertem positiv. Das amalgamierte Quecksilber verhält sich also gegen Glas wie eine reine Quecksilberfläche, gegen Ebonit wie eine oxydierte, und daraus würde folgen, daß Glas, Ebonit, reines Quecksilber und oxydiertes Quecksilber sich durchaus nicht in eine Spannungsreihe ordnen lassen. Indes scheint auch hier der Grund darin zu liegen, daß durch Reiben mit dem Amalgam die Oberfläche des Ebonits verändert wird. Solche eklatante Fälle erschweren natürlich die Aufstellung einer Spannungsreihe. Trotzdem wird man nach dem Folgenden annehmen dürfen, daß eine solche existiert und die beobachteten Ausnahmen und Widersprüche durchweg auf Änderung der Oberflächenbeschaffenheit und auf verschiedenen Druck bei der Reibung schließen dürfen.

9. Quantitative Messungen, die zu einigen Gesetzmäßigkeiten geführt haben,

---

[1]) Zuerst Wilcke, Phil. Trans. **11.** 401. 1759; Young, Lectures on nat. philosophy, London 1807, **2.** 426; Faraday, Exp. Res. § 2141; Riess, Reibungselektrizität **2.** § 707—935.

[2]) P. Riess, Pogg. Ann. **160.** 589. 1877.



wurden zuerst von Péclet[1]), dann mit mehr Erfolg von Riess[2]) ausgeführt. Zunächst stellte Riess aus früheren Versuchen folgende Reihe von Tatsachen als sichergestellt fest:

1. Bei Erregung der Elektrizität durch Reibung treten stets beide Elektrizitätsarten auf.

2. Von beiden Elektrizitätsarten wird eine völlig gleiche Menge erregt.

3. Wenn zwei Flächen gleicher Größe aneinander gerieben werden, so kann, solange sie sich decken, keine der beiden Elektrizitätsarten abgeleitet werden.

Dies folgt aus den Influenzgesetzen und läßt sich auch leicht nachweisen. Insbesondere also, wenn ein Stempel sich reibend in einer Glasröhre dreht, wobei die beiden reibenden Flächen gleich groß sind, läßt sich keine Elektrizität ableiten. Taucht man in das Quecksilber, welches sich in einem Glasgefäß befindet, einen Stab ein, so steigt das Quecksilber an der Glaswand in die Höhe, aber auch hier sind die beiden reibenden Flächen gleich groß und die Elektrizität läßt sich nicht ableiten.

4. Werden zwei ungleich große Flächen aneinander gerieben, so wird die kleinere der Reiber genannt, die größere die geriebene Fläche.

Bei Reibung von Flächen verschiedener Größe erhält der Reiber eine größere Elektrizitätsmenge als ein ihm gleich großer Teil der geriebenen Fläche und während der Reiber anliegt, kann dieser Überschuß von ihm abgeleitet werden.

In der Tat, da der Reiber und die ganze von ihm geriebene Fläche die gleiche Elektrizitätsmenge behalten nach 2., besitzt der Reiber eine größere Elektrizitätsmenge als das Flächenstück, das er gerade berührt.

Zunächst zeigte nun Riess: 5. durch fortgesetzte Reibung wird desto weniger Elektrizität erregt, je größer die vorangegangene Reibung war. Dieser wichtige Satz ergab sich aus folgenden Versuchen: An den Boden eines glockenförmigen Messinggefäßes wurden drei Lagen Flanell und dann ein Stück Wildleder straff befestigt. Das letztere war mit Kienmayerschem Amalgam gleichmäßig bedeckt und bildete eine kreisförmige Metallfläche von etwa 3,9 cm Durchmesser. Durch einen wohlisoliert eingefügten Stab konnte diese Fläche, die als Reiber diente, bewegt werden. Das Gewicht des Reibers betrug 483 g und konnte durch eine aufgesteckte Bleiplatte auf 868,2 g erhöht werden.

Als geriebene Fläche diente eine Ebonittafel von 31,38 × 70,86 cm Fläche. Wurde der Reiber (unbeschwert) auf dieser um 1 Zoll (2,61 cm) behutsam fortgeführt, so betrug die geriebene Fläche etwa 22,26 qcm. Die dabei auf dem Reiber entwickelte Elektrizitätsmenge wird zur Einheit der Reibungsmenge genommen. Dann wurde der Reiber behutsam abgenommen, auf eine frische andere Stelle der Tafel gesetzt und wieder um 1 Zoll fortgeführt. Die Anzahl dieser Operationen bestimmt die erzeugte Reibungsmenge. Die entwickelte Elektrizitätsmenge wurde durch ein Sinuselektrometer bestimmt. Wichtig war für übereinstimmende Versuche die parallele Fortführung des Reibzeugs und das parallele Abheben desselben. Es ergab sich so bei einem Versuch:

Reibungsmenge	Erregte Elektrizitätsmenge
1	1
2	1,45
4	1,67
8	1,93

womit der in 5. ausgesprochene Satz bewiesen ist.

6. An zwei vorher elektrisierten Flächen erregt die Reibung eine kleinere Elektrizitätsmenge, als wenn die eine Fläche unelektrisch ist.

---

[1]) A. Péclet, Ann. Chim. Phys. (2) 57. 337. 1834.

[2]) P. Riess, Berl. Monatsber., Mai 1876; Pogg. Ann. 160. 588. 1877.

Der Versuch wurde in derselben Weise wie vorher gemacht, nur daß der Reiber nicht auf neuen, bisher unelektrischen Teilen der Tafel verschoben wurde, sondern auf derselben Stelle, die nach der Reibung 1 schon elektrisch war. Folgendes sind die Resultate:

Reibungsmenge	Erregte Elektrizitätsmenge an derselben Stelle	Erregte Elektrizitätsmenge an verschiedenen Stellen
1	1	1
2	1,14	1,45
4	1,14	1,67
8	1,09	1,93

Die letzte Kolumne ist aus 5. wiederholt, die mittlere Kolumne zeigt, daß die erregte Elektrizität hier bedeutend geringer ist und schon nach der ersten Wiederholung der Reibung ihren maximalen Wert erreicht.

7. Der in 4. besprochene Satz, daß man bei ungleich großen Flächen von dem Reiber den Überschuß der. Ladung ableiten könne, hat zur Folge, daß der abgeleitete Reiber bei jeder folgenden Reibung wieder in demselben Zustand ist, wie bei der ersten, so daß also durch jede folgende Reibung die gleiche Elektrizitätsmenge auf ihm bleibt, wie groß auch die geriebene Strecke war. Dies wird durch folgenden Versuch bewiesen:

Reibungsmenge	Reiber isoliert, dann abgeleitet	Reiber dauernd abgeleitet
	Ablenkung am Sinuselektrometer	
1	15,3°	12°
4	9,2°	8,5°
8	3,0°	9,5°
24	1,2°	11,9°

Die letzte Kolumne zeigt angenähert Konstanz der erregten Elektrizitätsmenge, die mittlere Kolumne zeigt, daß um so weniger Elektrizität auf den vorher isolierten Reiber nach der Ableitung bleibt, je länger die Reibung fortgesetzt wurde, weil dann nach 6. die geriebene Fläche immer geringere Ladung erhalten hat.

10. Diese Versuche von Riess gaben Riecke[1]) Veranlassung, eine Theorie der elektrischen Scheidung durch Reibung aufzustellen, eine Theorie, welche die Hauptresultate von Riess wiedergibt.

Die Annahmen, die Riecke macht, sind folgende:

1. Die in der Zeiteinheit durch den Vorgang der Reibung auf der Oberfläche des Reibers entwickelte Elektrizitätsmenge ist proportional dieser Oberfläche.
2. Die Menge der geschiedenen Elektrizität ist proportional der Geschwindigkeit, mit welcher der Reiber über die Oberfläche des Isolators weggeführt wird.
3. Durch die Kräfte der schon geschiedenen Elektrizitäten wird eine fortdauernde Wiedervereinigung der geschiedenen Elektrizitäten bewirkt. Die Elektrizitätsverluste sowohl des Reibers wie der geriebenen Fläche werden durch ein Gesetz bestimmt, welches formell dem Zerstreuungsgesetz der Elektrizität in der Luft analog ist.

Die allgemeine Aufgabe ist nun folgende:

Gegeben sei die unbegrenzte ebene Oberfläche eines Isolators, von dem angenommen werden soll, daß er durch Reibung negativ elektrisch werde. Diese Oberfläche sei in irgendeiner gegebenen Weise b e r e i t s e l e k t r i s c h. Der Reiber sei ein unendlich schmaler Streifen eines positiv werdenden Körpers, der mit

[1]) E. Riecke, Wied. Ann. 3. 414. 1878.



konstanter Geschwindigkeit über die isolierende Oberfläche weggeführt werde. Es soll die elektrische Dichtigkeit auf der Oberfläche des Reibers und die Änderung der elektrischen Dichtigkeit auf der isolierenden Oberfläche gefunden werden.

Wenn in irgendeinem Moment die Dichtigkeit des Reibers, der die Oberfläche O besitzt, gleich ε, die des Isolators gleich η ist, so soll nach 3. der Elektrizitätsverlust des Reibers in der Zeit dt gegeben sein durch

$$q\,O(\varepsilon - \eta)\,dt$$

wobei q eine Konstante ist, die von der Natur der beiden Flächen abhängt.

Der gleichzeitige Verlust der geriebenen Oberfläche ist dann

$$q\,O(\eta - \varepsilon)\,dt$$

Die (sehr kleine) Breite des Reibers sei δ, seine Länge sei 1, u sei die Geschwindigkeit des Reibers.

Nach 1. und 2. ist die in der Zeit dt auf dem Reiber entwickelte Elektrizitätsmenge zu setzen, da $O = \delta$ ist,

$$\varkappa\,u\,\delta\,dt$$

wo $\varkappa$ eine zweite Konstante ist, die von beiden Flächen abhängt.

Die Zunahme der Dichtigkeit des Reibers während der Zeit dt ist daher

$$d\varepsilon = \varkappa\,u\,dt - q(\varepsilon - \eta)\,dt$$

Die Zunahme der Dichtigkeit auf der Fläche (die die Größe $u\,dt$ hat) ist

$$\Delta\eta = -\varkappa\delta + \frac{q}{u}(\varepsilon - \eta)\,\delta$$

Führt man an Stelle von t den Weg s ein, den der Reiber zurückgelegt hat, so ergab sich als wichtigstes Resultat, daß, wenn die geriebene Fläche ursprünglich unelektrisch war, die Dichtigkeit auf dem Reiber mit wachsendem Wege sich durch die Formel darstellen läßt:

$$\varepsilon = \frac{\varkappa u}{q}\left(1 - e^{-\frac{q}{u}s}\right)$$

Durch diese Formel lassen sich in der Tat die von RIESS oben Nr. 5 angegebenen Werte gut darstellen, wenn $\frac{q}{u} = \frac{1}{36}$ ist.

Da der Reiber bei RIESS nicht eine sehr geringe Breite, sondern endliche Breite hatte, so sucht RIECKE die Formeln diesen Bedingungen anzupassen, doch sind die Resultate nur annähernd und wenig übersichtlich.

Man kann die obige Formel für ε auch schreiben

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty\left(1 - e^{-\frac{s}{\alpha}}\right)$$

wobei ε_∞ die Dichtigkeit ist, welche nach unendlich langem Wege erreicht wird und α die Strecke ist, auf welcher die Dichtigkeit 63 % $\left(1 - \frac{1}{e}\right)$ ihres Endwertes erreicht.

11. Um das Beobachtungsmaterial zu vermehren, stellte RIECKE[1]) Versuche in derselben Weise wie RIESS an, bei denen er eine größere Zahl verschiedener Körper in Anwendung brachte. Auch reduzierte er die durch ein Goldblatt-elektroskop gemachten Angaben der erzeugten Ladung auf absolutes elektrostatisches Maß. Der Reiber hatte im allgemeinen eine rechteckige resp. quadratische Form. Die geriebene Fläche bestand meistenteils aus Flanell oder Seide, auch in einigen Fällen aus Katzenpelz. Die Stoffe wurden straff zwischen zwei Ebonitzylindern gezogen und eine Glasplatte von unten an sie angedrückt, so daß sie keine Faltung zeigten. Wie gut sich die erhaltenen Ladungen (die hier als Ausschlag des Elektroskops mit A bezeichnet sind) durch die oben abgeleitete Exponentialformel darstellen lassen, zeigen folgende Versuche, bei denen drei verschiedene Ebonitscheiben an Flanell gerieben wurden. Es bedeutet s den zurückgelegten Reibungsweg in Zentimeter und die Formel ist:

$$A = A_\infty\left(1 - e^{-\frac{s}{\alpha}}\right)$$

worin A_∞ und α zwei aus den Versuchen zu bestimmende Konstanten sind.

s	Ebonit I		Ebonit II		Ebonit III	
Zentimeter	A beobachtet	A berechnet	A beobachtet	A berechnet	A beobachtet	A berechnet
25	9,6	9,8	12,5	12,8	12,1	12,3
50	13,6	13,3	18,7	18,4	19,3	19,1
75	14,8	14,7	21,0	20,9	24,2	23,0
150	14,9	15,5	21,9	22,6	26,9	26,8
300	15,2	15,5	22,5	22,7	27,7	27,7

Die Konstante A_∞ hat die Bedeutung, daß sie die (durch Ausschlag des Elektroskops gemessene) Ladung des Reibers ist, wenn er eine unendlich lange Strecke auf der geriebenen Fläche fortgeführt wird. Es ergab sich:

	Ebonit I	Ebonit II	Ebonit III
A_∞	15,5	22,7	27,7

Ferner bedeutet α die Strecke, auf welcher 63 % der Endladung gewonnen werden. Es ergab sich:

	Ebonit I	Ebonit II	Ebonit III
α	25,2 cm	29,9 cm	42,7 cm

Die beobachteten Ladungen sind übrigens der Natur der Sache nach in ziemlich weiten Grenzen unsicher.

Aus den berechneten oder auch beobachteten Grenzwerten der Ladung A_∞ ließ sich, da die Größen der reibenden Flächen bekannt waren, und da die Ausschläge des Elektroskops auf absolutes Maß reduziert waren, die Dichtigkeit ε_∞ berechnen, welche bei unendlich langer Reibung erregt wurde. Die so bei den verschiedenen Reibern und den drei benutzten reibenden Flächen (Wolle, Filz, Seide) erlangten Werte zeigten nicht bei verschiedenen Versuchen und demselben Stoff, wie man zunächst erwarten könnte, den gleichen Wert, sondern es ergab sich unzweideutig die Tatsache, daß die Grenzdichtigkeit (die ja schon auf die Größe der reibenden Fläche reduziert ist) doch noch von der Größe der Reiberfläche abhängt, und zwar, daß sie um so kleiner ist, je größer die Fläche des Reibers ist.

[1]) E. RIECKE, Wied. Ann. **42**. 465. 1891.

Um daher für die verschiedenen Stoffe diese Grenzwerte vergleichen zu können, muß man sie auf gleiche Fläche des Reibers reduzieren, wofür der Autor die Fläche 5 qcm nimmt. So ergaben sich folgende vergleichbare Werte:

Maximal erlangte elektrische Dichtigkeit ε_∞ bei einer Reiberfläche von 5 qcm.

Reibung an Wolle	ε_∞	Reibung an Seide	ε_∞
Siegellack	5,70	Siegellack	5,40
Schellack	5,57	Schwefel	5,39
Schwefel	5,48	Schellack	5,12
Hartgummi I—III . .	4,82	Hartgummi I—III . .	4,43
Bernstein I und II . .	4,60	Bernstein I und II . .	4,40
Bernstein III und IV .	4,18	Bernstein III und IV .	4,11
Hartgummi IV—VI .	3,90	Hartgummi IV—VI .	3,80
Glas III und IV . .	2,65	Glas I und II . . .	3,18
		Glas III und IV. . .	2,90

Holzplatten zeigten etwa dieselbe Erregbarkeit wie Hartgummi IV—VI und Nickelplatten dieselbe Erregbarkeit wie Glas I und II.

Aus diesen Zahlen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Alle Körper, welche mit Wolle und Seide gerieben, negativ elektrisch werden, geben mit Wolle größere elektrische Dichtigkeit als mit Seide.

Umgekehrt gibt Glas, welches dabei positiv wird, mit Seide größere Dichtigkeit als mit Wolle.

Die Ordnung der Substanzen, nach der Größe der erzeugten Dichtigkeit, ist bei Wolle dieselbe wie bei Seide (mit einer einzigen kleinen Ausnahme).

Die Differenz der erzeugten Dichtigkeit bei der Reibung mit Wolle und mit Seide ist im Mittel aus allen Stoffen 0,23. Nach dem Gesetz der Spannungsreihe wäre dies die erzeugte Dichtigkeit bei der Reibung von Seide an Wolle.

Die Resultate der Messungen lassen sich daher in einer Spannungsreihe vereinigen.

+ Glas I—II	Glas III—IV	Wolle	Seide	Holz II	Nickel
2,95	2,65	0	0,23		

Hartgummi IV—VI Holz I	Bernstein III—IV	Bernstein I—II
3,90	4,18	4,60

Hartgummi I—III	Schwefel	Schellack	Siegellack
4,82	5,48	5,57	5,70 —

Die zweite in der Formel

$$A = A_\infty \left(1 - e^{-\frac{s}{\alpha}}\right)$$

vorkommende Konstante α bedeutet die Strecke, auf welcher $1 - \frac{1}{e} = 63\,^0/_0$ der schließlichen Endladung gewonnen werde. Diese Konstante erweist sich bei der Reibung mit Seide und bei der mit Wolle für die einzelnen Reiber nicht sehr verschieden, so daß man für die mit beiden reibenden Flächen erhaltenen Zahlen das Mittel nehmen kann und dieses als eine für den Reiber unter diesen Umständen charakteristische Konstante ansehen kann.

Folgende Tabelle gibt die erhaltenen Zahlen:

	α (cm)
Bernstein	40
Glas	290
Hartgummi I—III	32
Hartgummi IV—VI	29
Holz	52
Nickel	32
Schellack	51
Schwefel	60
Siegellack	39

Die Größenordnung von α ist für alle Substanzen dieselbe, nur Glas hat einen bedeutend größeren Wert.

Nach der obigen Theorie ist aber

$$\varepsilon_\infty = \frac{\varkappa u}{q} \qquad \alpha = \frac{u}{q}$$

folglich mußte $\frac{\varepsilon_\infty}{\alpha} = \varkappa$ sein, also eine für die Größe der durch Reibung erzeugten Ladung charakteristische Konstante für alle Stoffe sein. Das ist aber durchaus nicht der Fall, z. B. ist für Glas $\frac{\varepsilon_\infty}{\alpha} = \frac{2,3}{290} = 0,008$, während für Schwefel $\frac{\varepsilon_\infty}{\alpha} = \frac{5,64}{37} = 0,15$, also ca. 20mal so groß ist. Allerdings ist α sehr ungenau bestimmt, auch ist die Geschwindigkeit u nicht durchaus konstant. Trotzdem scheint die eklatante Nichterfüllung der Beziehung $\frac{\varepsilon_\infty}{\alpha} = \text{konst.}$ darauf hinzudeuten, daß die Theorie noch unvollständig ist. Es könnte die Konstante $\varkappa$ selbst noch von der Zerstreuung q und von der Geschwindigkeit abhängen.

12. In jüngster Zeit hat MORRIS OWEN[1]) einige quantitative Versuche über Reibungselektrizität von einem anderen Gesichtspunkte aus gemacht. Er bestimmte nämlich die bei der Reibung geleistete Arbeit und zugleich die entwickelte Elektrizitätsmenge. Die Versuchsanordnung war derart, daß ein Rad aus Schiefer durch ein fallendes Gewicht in Rotation versetzt wurde. Gegen den Rand des Rades wurde die zu untersuchende Substanz gedrückt, und zwar durch einen Hebel, durch den man die Stärke des Druckes variieren konnte. Die erzeugten Ladungen wurden durch ein DOLEZALEK-Elektrometer gemessen und auf absolutes elektrostatisches Maß umgerechnet.

Der Druck, mit dem die Substanz an das Rad gedrückt wurde, hatte drei verschiedene Größen, entsprechend den Gewichten von 306,8, 1326,8 und 2579,2 g. Die bei diesen drei verschiedenen Drucken entwickelten Ladungen sind mit Q_1, Q_2, Q_3 bezeichnet. Die Arbeit W bei der Reibung wird in Erg angegeben. Statt der Reibung an Schiefer wurde auch die Reibung an Kupfer bestimmt, indem der Rand des Rades mit Kupfer belegt wurde. Es zeigte sich, daß bei jedem der drei Drucke die Ladung mit wachsender Arbeit denselben Endwert erlangt, der also unabhängig vom Druck erscheint. Im folgenden sind einige Zahlen aus den Tabellen angegeben:

[1]) MORRIS OWEN, Phil. Mag. (6) **17.** 457. 1909.



I. Ebonit und Schiefer (Ebonit wird negativ)			
Arbeit $W \cdot 10^{-6}$	Q_1	Q_2	Q_3
4,035	0,59	1,76	1,99
14,121	1,27	2,08	2,38
40,346	2,11	2,40	2,57
125,074	2,50	2,58	2,55
294,528	2,58	2,55	2,57

II. Ebonit und Kupfer (Ebonit wird positiv)			
Arbeit $W \cdot 10^{-6}$	Q_1	Q_2	Q_3
4,035	0,021	0,094	0,15
14,121	0,19	0,26	0,37
40,346	0,48	0,73	1,07
125,074	1,09	1,54	1,44
294,528	1,58	1,61	—

Ebenso ergaben sich für Glas an Kupfer, wobei das Glas positiv wird, die Endwerte zu 0,54, 0,55, 0,53; und für Glas an Schiefer, wobei auch das Glas positiv wird, 0,98, 0,99 —.

Die Breite der geriebenen Stücke war übrigens nicht gleich. Auf gleiche Breite (2,15 cm) umgerechnet ergaben sich die Grenzwerte Q folgendermaßen:

	Q
Glas und Kupfer	+ 0,70
Glas und Schiefer	+ 1,10
Ebonit und Kupfer	+ 1,95
Ebonit und Schiefer	− 2,60

Der bloße Kontakt des Rades mit einem der Körper (ohne Reibung) gab in keinem Falle eine Spur von Ladung.

§ 3. Reibungselektrizität und Kontaktelektrizität.

13. Während die angeführten Versuche einige quantitative Verhältnisse für den Prozeß der Elektrizitätsentwickelung durch Reibung gaben, sagen sie nichts aus über die eigentliche Ursache der Trennung der Elektrizitäten durch Reibung.

Von vornherein ist zu vermuten, da die Reibung nur die Elektrizitäten trennt, nicht aber sie erzeugt, daß die Ursache der Reibungselektrizität dieselbe ist, wie die der Kontaktelektrizität. Bei dem Kontakt zweier Substanzen bilden sich vermöge der Anziehungen der entgegengesetzten Elektrizitäten, welche teils an den Molekülen hängen, teils frei beweglich sind, elektrische Doppelschichten aus und deren Trennung bewirkt das Auftreten der getrennten Elektrizitäten.

Diese Auffassung wurde für die Reibung von Helmholtz[1]) zuerst klar ausgesprochen. Wenn zwei verschiedene Platten, kreisrund vom Radius R, die gegeneinander eine Kontaktpotentialdifferenz $= A$ besitzen sollen, genähert werden bis auf den sehr kleinen (molekularen) Abstand D, so bildet sich auf ihnen eine Doppelschicht von der Dichtigkeit ε, deren Moment also εD ist, und es ist

$$\varepsilon = \frac{A}{4\pi D}$$

Die eine Seite der Schicht hat die Dichtigkeit ε, die andere $-\varepsilon$. Die ganze auf jeder der Flächen liegende Elektrizitätsmenge ist

$$e = \pm \frac{A R^2}{4 D}$$

Wenn diese Mengen nach Trennung der Platten auf ihnen bleiben, so würde im Falle, daß die Platten leitend sind, das Potential jeder Platte werden:

$$P = \frac{1}{8} \cdot \frac{R A}{D}$$

[1]) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 7. 335. 1879.

Wenn D sehr klein ist, z. B. 1 $\mu\mu$, würde $\frac{P}{A}$ den Wert 39 000 000 annehmen, in dem Maße würde also die zuerst vorhandene Spannung vergrößert werden.

Wenden wir dies auf die Berührung von zwei Isolatoren an, bei denen eine solche Trennung angenähert möglich ist, so braucht die Potentialdifferenz A, die Kontaktpotentialdifferenz, gar keine großen Werte haben, um doch infolge der Doppelschicht dann sehr hohe Spannungen zu erzeugen. Die Reibung zweier Körper bringt nun eine sehr innige und ausgedehnte Berührung der beiden Körper hervor und bildet also das Mittel, um eine solche Doppelschicht zu erzeugen. Solange die geriebenen Körper eng aneinander liegen, ist die Potentialdifferenz von geringem Betrage. Wo sie sich aber trennen, wird ihre Potentialdifferenz rasch steigen und kann unter Umständen zu Funken Veranlassung geben. Die erste Veranlassung zum Auftreten der Reibungselektrizität ist danach die bei dem Kontakt zweier Körper sich bildende Potentialdifferenz, die Quelle der Reibungselektrizität ist die Kontaktelektrizität.

14. Diese Auffassung von Helmholtz, obwohl sie sofort als zutreffend erkannt wird, läßt sich naturgemäß nur schwer direkt experimentell verifizieren.

Bestätigt wird sie durch eine Reihe von Versuchen verschiedener Forscher, die gefunden haben, daß das Vorzeichen der durch bloßen Kontakt entwickelten Elektrizität auf zwei Isolatoren oder auf einem Isolator und einem Leiter gewöhnlich übereinstimmt mit dem Vorzeichen der durch Reibung entwickelten Elektrizität. J. Thompson[1]) fand z. B. die Kontaktelektrizität zwischen Glas und Vulkanit, Glas und Schwefel usw. von gleichem Zeichen wie die Reibungselektrizität. Auch Hoorweg[2]) kommt durch seine Versuche zu den Schlüssen:

1. daß sowohl isolierende Körper mit leitenden, wie isolierende Körper unter sich Kontaktelektrizität liefern;
2. daß diese Elektrizität immer dasselbe Zeichen hat, wie die, welche bei schwacher Reibung oder Druck auftritt.

Ausnahmen kommen allerdings vor, namentlich auch bei starker Reibung, bei der man die erzeugte Temperaturerhöhung dafür verantwortlich machen kann, ferner auch bei Veränderung der Oberflächenschichten, die manchmal so weit gehen kann, daß eine unter der obersten Schicht gebliebene frühere Elektrisierung dann zum Vorschein kommt.

Hoorweg gibt folgende Tabelle für die durch Kontakt erregte Elektrizität an, die mit der durch Reibung erzeugten so gut übereinstimmt, wie es bei der Unbestimmtheit des Materials nur zu erwarten ist:

	Schwefel	Kautschuk	Schellack	Messing	Siegellack	Wachs	Papier
Schwefel . .	0	+	+	+	+	−	
Kautschuk . .	−	0	+	+	+	+	
Schellack . .	−	−	0	−	+	−	+
Messing . . .	−	−	+	0	−	+	
Siegellack . .	−	−	−	+	0	+	
Wachs . . .	+	−	−	−	−	0	
Papier . . .				−			

Die Tabelle läßt sich nicht in eine Spannungsreihe ordnen, doch sind, wie es scheint, beim Wachs die Bestimmungen unsicher oder unrichtig.

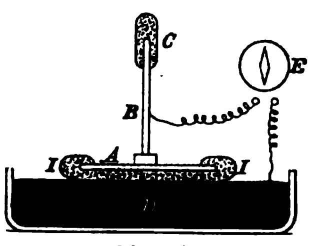
15. Wenn diese Beobachtungen auch die Grundannahme der Helmholtzschen Theorie stützen, so kam es doch darauf an, die Theorie selbst zu be-

[1]) J. Thomson, Phil. Mag. (5) 3. 389. 1877.
[2]) J. L. Hoorweg, Wied. Ann. 11. 133. 1880.



stätigen. Derartige Versuche hat CHRISTIANSEN[1]) angestellt und es hat sich gezeigt, daß alle auftretenden Erscheinungen, so wechselnd sie auch bei der bekannten Ungleichmäßigkeit der Oberflächenschichten sind, sich durch die HELMHOLTZsche Auffassung erklären.

Die erste Versuchsanordnung von CHRISTIANSEN war folgende (Figur 1): Auf eine Quecksilberfläche D_1 wurde eine mit einer isolierenden Schicht II umgebene Metallplatte A gesetzt, deren leitender Stil B oben einen isolierenden Handgriff C besaß. Von dem Stil B wie von dem Quecksilber D führten Drähte zu einem sehr empfindlichen Galvanometer.



Figur 1.

Berühren sich die isolierende Schicht II (zunächst aus Pech) und das Quecksilber, so zeigt das Galvanometer keinen Strom. Wird aber die Pechfläche von Quecksilber abgehoben, so erhält man einen bedeutenden momentanen Ausschlag am Galvanometer, auch wenn die Berührungsfläche nur einige Quadratzentimeter groß ist. Dabei geht der Strom vom Quecksilber zum Stil B. Diesen Strom nennt CHRISTIANSEN Öffnungsstrom. Wird dann die Pechfläche wieder mit dem Quecksilber in Berührung gebracht, so entsteht ein entgegengesetzter momentaner Strom, der Schließungsstrom (also vom Stil zum Quecksilber), der gewöhnlich viel schwächer ($^1/_3$ bis $^2/_3$) des Öffnungsstromes ist. Bei der ersten Berührung von Pech und Quecksilber ist der Schließungsstrom 0, dann folgt beim Abheben der Öffnungsstrom Q, dann beim Berühren der Schließungsstrom Q' und so fort immer Q und Q'. Wird die Pechplatte einen Augenblick durch eine Spiritusflamme gezogen, so ist der Schließungsstrom wieder Null.

Nach der HELMHOLTZschen Auffassung erhält bei der ersten Schließung (Berührung) das Pech ein Potential V_2, das Quecksilber ein (größeres) Potential V_1 an der Berührungsfläche. Da das Quecksilber mit der Platte A leitend verbunden ist, so erhält auch die Metallplatte A das Potential V_1. Es sei a' die Dicke der Pechbelegung, k ihre Dielektrizitätskonstante, so ist (nach der Formel $\frac{\partial V}{\partial n} = -4\pi\varepsilon$) die Dichtigkeit der Ladung an der Metallfläche A angenähert gleich

$$\varepsilon' = \frac{k(V_1 - V_2)}{4\pi a'}$$

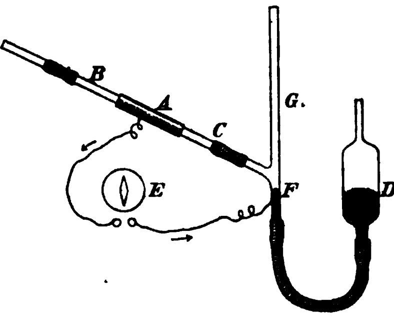
Diese Dichtigkeit ist sehr gering, da a' einen endlichen Wert hat und $V_1 - V_2$ sehr klein ist. Bei der ersten Berührung wird also kein Strom zu beobachten sein. Zwischen dem Pech und dem Quecksilber bildet sich nun eine Doppelschicht von der sehr kleinen Dicke D aus, durch welche das Pech negativ wird. Die Dichtigkeit an der Quecksilberfläche wird dann, wenn keine Elektrizitätsverluste stattfinden,

$$\varepsilon = \frac{V_1 - V_2}{4\pi D}$$

Nun werde das Pech vom Quecksilber abgehoben. Das Potential der Quecksilberfläche steigt, da ε sehr groß ist, und es fließt von ihr ein Strom durch das Galvanometer zum Stiel und zur Platte A. Dieser Strom ist der Öffnungsstrom. Seine Stärke ist also proportional ε. Wird die Platte wieder mit dem Quecksilber in Berührung gebracht, so verringert sich das Potential der Quecksilberfläche und es strömt dieselbe, oder wegen der inzwischen stattgefundenen Absorption im Pech, eine kleinere Elektrizitätsmenge zum Quecksilber zurück und bildet den schwächeren Schließungsstrom.

[1]) C. CHRISTIANSEN, Wied. Ann. 53. 401. 1894.

Diese Versuche wurden präziser mit dem in Figur 2 abgebildeten Apparat ausgeführt. Ein Glasrohr *BA* wurde innen mit dem zu untersuchenden Isolator bekleidet. Dazu wurde der Isolator entweder in einem passenden Lösungsmittel, Benzol, Schwefelkohlenstoff u. dgl. aufgelöst, die Lösung in das Rohr gesaugt und dann das Lösungsmittel verdampft oder der Isolator wurde geschmolzen und in dünner Schicht in das Glasrohr eingeführt. Das Glasrohr wurde mit dem U-förmigen, mit Quecksilber gefüllten Rohr *GFD* in Verbindung gebracht. Bei *F* war ein Platindraht eingeschmolzen, bei *A* war das Glasrohr mit einem Stück Stanniol umgeben. Von *F* und *A* führten Drähte zum Galvanometer. Heben von *D* bringt den Schließungsstrom, Senken von *D* den Öffnungsstrom hervor. Zugleich konnte das Rohr, indem man einen Gasstrom bei *B* einließ und bei *G* ausließ, mit anderen Gasen als Luft gefüllt werden.



Figur 2.

Der Zusammenhang zwischen der Reibungselektrizität und der Kontaktelektrizität zeigte sich nun bei den Versuchen im folgenden. Die Kontaktelektrizität beruht ja bekanntlich in vielen Fällen auf der Oxydation durch den Luftsauerstoff. Dieser Einfluß des Sauerstoffs zeigte sich nun auch deutlich bei den Versuchen über Reibungselektrizität. Wenn mit reinem Quecksilber gearbeitet wurde, und das Rohr *BC* mit Pech ausgekleidet war, so wurde das Pech immer negativ, wenn es in Luft mit dem Quecksilber in Berührung war. Wenn es aber durch Erwärmen von seinem absorbierten Sauerstoff befreit war und in einem Strom von sauerstoffreien Wasserstoff mit dem Quecksilber in Berührung kam, so wurde es positiv. Ebenso verhält sich Siegellack.

Kolophonium wird bei Anwesenheit von Sauerstoff ebenfalls negativ, in Abwesenheit desselben positiv. Seide und Kampfer und in geringerer Weise Paraffin verhielten sich ebenso. Die Erklärung für die negative Ladung der Isolatoren bei Anwesenheit von Sauerstoff könnte die sein, daß sich eine Quecksilberverbindung HgO oder Hg_2O bildet, die sich bei der Öffnung trennt, so daß das positive Quecksilber mit dem Quecksilber geht, der negative Sauerstoff an dem Isolator bleibt.

Anders als reines Quecksilber verhalten sich die Amalgame. Bei vollständiger Abwesenheit von Sauerstoff machen zwar auch die Amalgame den Isolator positiv, wie es das reine Quecksilber tut. Ist aber Sauerstoff vorhanden, so wird zwar bei reinem Quecksilber der Isolator negativ, bei Zinkamalgam aber wird er zuerst stark positiv und dann negativ.

Die Versuche verlaufen bei Anwesenheit von Sauerstoff so, als ob vorhanden war

$$\text{Zinkamalgam, } \overset{-}{\text{Zn}}\,\overset{+}{\text{Zn}},\ \overset{-}{\text{O}}\,\overset{+}{\text{O}},\ \text{Isolator.}$$

Beim Öffnungsstrom zerreißt das Sauerstoffmolekül und es bildet sich

$$\text{Zinkamalgam, } \overset{-}{\text{Zn}},\ \overset{+}{\text{Zn}}\overset{-}{\text{O}},\ \overset{+}{\text{O}}\ \text{Isolator;}$$

der Isolator wird positiv.

Ist das Zinkoxyd einmal gebildet, so zerreißt dann dieses Molekül und man erhält

$$\text{Zinkamalgam } \overset{+}{\text{Zn}},\ \overset{-}{\text{O}}\ \text{Isolator;}$$

der Isolator wird negativ.

Andere Amalgame verhielten sich ebenso, nur Kupferamalgam macht bei Anwesenheit von Sauerstoff den Isolator nicht positiv, sondern negativ. Die Versuche mit Glas als Isolator gaben zwar sehr wechselnde Resultate, je nach der Beschaffenheit des Glases, aber sie ließen sich doch immer durch dieselbe Annahme, daß die Reibungselektrizität auf der Bildung einer Doppelschicht durch Kontakt und darauf folgende Zerreißung derselben beruht, erklären.

Da die Größe der durch Trennung der Doppelschicht erreichten Potentialdifferenz um so geringer wird, je besser die anwesenden Substanzen leiten, so hat CHRISTIANSEN die Versuche auch statt bei Atmosphärendruck vielmehr bei größeren Verdünnungen der Gase bis zu 0,5 mm angestellt und in der Tat beobachtet, daß die Stärke des Öffnungsstromes, welcher ein Maß für diese Potentialdifferenz ist, bis etwa 10 mm Druck immer kleiner wird, dann aber wieder steigt, in Übereinstimmung mit der erst zunehmenden, dann abnehmenden Leitungsfähigkeit.

16. CHRISTIANSEN[1]) hat später die Reibung zwischen Isolatoren und wässerigen Lösungen von Säuren, Salzen und Basen in derselben Weise untersucht. Glasröhren wurden innen mit dem Isolator bekleidet und die Flüssigkeiten wurden in die Glasröhren aufgesaugt und dann plötzlich ausgetrieben. Als Isolatoren wurden Harz, Pech, Wachs, Ceresin, Lack, Paraffin, Walrat, Schellack und Kampfer genommen. Durch Wasser und sehr verdünnte Säuren werden die Isolatoren immer negativ elektrisch. Das Maximum der negativen Ladung wird bei einer Konzentration der Säuren von etwa 10^{-4} normal erreicht. Wenn aber die Säuren stärker konzentriert werden, werden die Isolatoren sogar positiv, bei anorganischen Säuren wird die positive Ladung maximal bei etwa 10^{-2} normal. Bei Lösungen von Salzen sind auch die Isolatoren zunächst (bei großen Verdünnungen) negativ, mit wachsender Konzentration nimmt die negative Ladung ab, wird aber selten positiv. Bei den Basen ergaben sich keine konstanten Resultate. Die Resultate lassen sich ebenfalls durchaus im Sinne der Kontakttheorie erklären.

17. Die Versuche von CHRISTIANSEN sind aber doch nicht imstande, die Zurückführung der Reibungselektrizität auf Kontaktelektrizität ganz allgemein als richtig zu beweisen. Denn bei diesen Versuchen ist nur der eine von den beiden sich reibenden Körpern ein Isolator, der andere ist ein Metall oder ein Elektrolyt und da in diesen beiden Körperklassen die Ionen resp. Elektronen als beweglich angenommen werden müssen, so ist die Bildung einer Doppelschicht, die dann zerrissen wird, verhältnismäßig einfach zu verstehen. Die Doppelschicht wird hierbei, wie in den obigen Beispielen ausgeführt, von den Ionen eines Elektrolyten oder eines Gases gebildet. Die Frage, welcher von den beiden Körpern dann positiv wird, welcher negativ, läßt sich in diesen Fällen nach den Gesetzen der Kontaktelektrizität, die von der Ionenbeweglichkeit und der Lösungstension und entsprechenden Größen abhängen, beantworten. Wenn aber zwei Isolatoren einander berühren oder aneinander gerieben werden, der Fall, welcher bei der Reibungselektrizität hauptsächlich vorkommt, so liegt die Frage komplizierter. Da wir annehmen müssen, daß die Moleküle eines Dielektrikums getrennte positive und negative Ladungen besitzen, so ist allerdings die Bildung einer Doppelschicht bei der innigen Berührung zunächst scheinbar leicht zu verstehen, da eben positive Teilchen des einen Körpers und negative des anderen sich anziehen werden. Aber offenbar könnten, wenn kein besonderes regulierendes Prinzip vorhanden ist, auf einer Fläche dann bald die positiven, bald die negativen Teile auf der einen Seite und umgekehrt auf der anderen Seite liegen, und eine wirkliche Doppelschicht von einiger Ausdehnung käme nicht zustande.

[1]) C. CHRISTIANSEN, Oversigt over det Danske Selskabs Forhandlinger 1909, p. 581—601 Dänisch). Nach dem Referat in den Fortschritten der Physik.

Ein solches regulierendes Prinzip bei Isolatoren findet COEHN[1]) in der Dielektrizitätskonstante der beiden Isolatoren. Er stellt den Satz auf, daß derjenige von den beiden Körpern, welcher die höhere Dielektrizitätskonstante besitzt, sich positiv ladet. Diesen Satz suchte er zunächst an älteren Beobachtungen zu beweisen. Wenn man annimmt, daß Wolle, Leinen, Seide Dielektrizitätskonstanten zwischen 4,8 und 4,5 besitzen, so stimmt mit dem obigen Satz die von RIESS gemachte Angabe, daß bei der Reibung mit diesen Stoffen folgende Körper positiv werden, bei denen die Dielektrizitätskonstante größer als 4,8 ist:

	Dielektrizitätskonstante
Diamant	über 6,25
Topas	6,56
Bergkristall	4,5
Kalkspat	8—8,5
Glimmer	4—8
Poliertes Glas	4—7

während folgende Stoffe negativ werden:

Kolophonium	2,5
Siegellack	4,3
Schwefel	2—4
Schellack	2,8—3,7

Auch für die oben Seite 10 angeführten Versuche von RIECKE gilt dieselbe Beziehung. Ebenso verhalten sich nach älteren Versuchen isolierende Flüssigkeiten.

Den Hauptbeweis aber für seinen Satz nimmt COEHN aus den Erscheinungen der elektrischen Überführung, welche nach der Theorie von HELMHOLTZ ebenfalls auf der bei der Berührung zweier — auch isolierender — Stoffe entstehenden Potentialdifferenz beruht. Es ergab sich sowohl aus den Versuchen von QUINCKE, wie aus eigenen Versuchen des Verfassers, daß allgemein alle Flüssigkeiten mit höherer Dielektrizitätskonstante in Glaskapillaren eine Fortführung im Sinne des positiven Stromes zeigten, sich also positiv gegen Glas luden, die Flüssigkeiten mit geringerer Dielektrizitätskonstante als Glas sich umgekehrt bewegten, also negativ geladen wurden.

Das angeführte Gesetz hat COEHN in einer letzten Arbeit[2]) noch erweitert, indem er — ebenfalls aus elektrokapillaren Versuchen — auch quantitative Gültigkeit für dasselbe nachweisen konnte. Danach spricht es sich folgendermaßen aus:

> Bei der Berührung der Dielektrika ladet sich der Stoff mit höherer Dielektrizitätskonstante positiv gegen den Stoff mit niederer Dielektrizitätskonstante. Die entstehende Potentialdifferenz ist proportional der Differenz der Dielektrizitätskonstanten der sich berührenden Stoffe.

Die nähere Erörterung der Versuche wird in dem Abschnitt über elektrische Überführung behandelt werden. Eine einfache Deutung des Gesetzes ist bisher nicht möglich. Es ist zwar bekannt, daß Stoffe mit großer Dielektrizitätskonstante zuweilen stark dissoziierend, also ionenbildend wirken. Aber Nitrobenzol macht davon eine Ausnahme und doch verhält sich Nitrobenzol in bezug auf das Ladungsgesetz wie die anderen Körper von hoher Dielektrizitätskonstante. Das Ladungsgesetz würde, nach der Sprache der Elektronentheorie gefaßt, aussagen, daß Stoffe von großer Dielektrizitätskonstante leicht negative Elektronen abgeben,

[1]) A. COEHN, Wied. Ann. 64. 217. 1898; 66. 1191. 1898; Ann. d. Phys. (4) 30. 777. 1909.
[2]) A. COEHN, Ann. d. Phys. (4) 30. 777. 1909.

während Stoffe von niedriger Dielektrizitätskonstante solche leicht aufnehmen, und zwar müßte diese Eigenschaft quantitativ durch die Größe der Dielektrizitätskonstante bestimmt sein. Aus den bisherigen Vorstellungen über die Natur der Dielektrika ersieht man keinen Grund zu einer derartigen Annahme, so daß das COEHNsche Gesetz bisher nur empirische, nicht theoretische Gültigkeit hat.

18. Statt mit der Dielektrizitätskonstante, wie COEHN behauptet, soll nach HESEHUS, der vielfache Zusammenstellungen und Beobachtungen gemacht hat, das Vorzeichen der Ladung von der Dichtigkeit der Oberfläche der beiden reibenden Körper abhängen. HESEHUS findet auch[1]), daß die Spannungsreihe der Körper bei der Reibung sich auf die Spannungsreihe bei der Berührung zurückführen läßt, wenn man die bei der Reibung erzeugte Temperaturerhöhung berücksichtigt. Diejenige Substanz soll bei der Berührung oder Reibung immer positiv werden[2]), welche größere Oberflächendichte besitzt. Doch stimmt die Regel nicht immer.

Daß bei der Reibung eines Körpers an einem anderen die Temperatur des geriebenen oder des reibenden Körpers oft von wesentlichem Einfluß auf die Art der entwickelten Elektrizität, ob positiv oder negativ, ist, hat neuerdings auch MELANDER[3]) wieder beobachtet.

§ 4. Darstellung elektrischer Kraftlinien.

19. Die Kraftlinien eines elektrischen Feldes durch Pulver, die sich in der Richtung derselben einstellen, ebenso sichtbar zu machen, wie es bei den magnetischen Kraftlinien durch Eisenfeilspäne leicht gelingt, ist eine Aufgabe, an der viele Experimentatoren gearbeitet haben. Doch ist eine ebenso schöne und sichere Darstellung der elektrischen Kraftlinien bisher nicht erzielt worden.

HOLTZ[4]) hatte schon früh solche Figuren erhalten, indem er Pulver in Flüssigkeiten suspendierte und zwischen die Pole brachte, macht aber darauf aufmerksam, daß die suspendierten Partikelchen hin- und herrutschen, was bei magnetischen Kraftlinien nicht beobachtet wird und daß die Kraftlinien bald mehr an dem einen Pol, bald mehr an dem anderen Pol sich entwickeln, was bei den magnetischen Kraftlinien nie der Fall ist. Die Ursache dieser Verschiedenheit ist nicht ganz klar, sie könnte aber wohl davon herrühren, daß die suspendierten Teilchen sich in der Flüssigkeit kontaktelektrisch laden, wie bei den Versuchen über elektrische Endosmose und daß sie daher sich immer an dem entgegengesetzten Pol anlagern. Nach dem COEHNschen Ladungsgesetz (oben p. 17) würden die Teilchen, die höhere Dielektrizitätskonstante haben als die Flüssigkeit, sich am negativen Pol absetzen müssen. HOLTZ macht übrigens darauf aufmerksam, daß derartige Figuren zuerst von REITLINGER und KRAUSS[5]) beobachtet seien.

Diese Methode der suspendierten Teilchen wurde dann von SEDDIG[6]) ausführlich bearbeitet und ausgebildet.

In einer nichtleitenden Flüssigkeit, am besten Terpentinöl, werden die Pulver in Schwebe gehalten. Am geeignetsten erwiesen sich Holzpulver, Chininsulfat und Glycin in Terpentinöl. Die Dielektrizitätskonstante der Pulver muß größer sein als die der Flüssigkeit. Glycin war das beste Material, doch verdirbt es sehr rasch und kann gewöhnlich nur zu einem Versuch gebraucht werden. Das Terpentinöl muß vollkommen rein, wasserfrei und farblos sein. Werden an den Boden des Gefäßes, in dem die Flüssigkeit sich befindet, die Elektroden gebracht,

---

[1]) N. HESEHUS, Phys. Ztschr. **2**. 750. 1901.

[2]) N. HESEHUS, J. d. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 1. 1902; **35**. 975. 1903.

[3]) G. MELANDER, Phys. Ztschr. **8**. 700. 1907.

[4]) W. HOLTZ, Pogg. Ann. Erg. **7**. 490. 1875; Phys. Ztschr. **7**. 258. 1906: Göttinger Nachrichten 1906, p. 269.

[5]) E. REITLINGER und F. KRAUSS, Wien. Ber. (2) **46**. 376. 1863.

[6]) M. SEDDIG, Ann. d. Phys. (4) **11**. 815. 1903.

so richten sich die Pulver in die Kraftlinien und setzen sich allmählich ab, indem sie Linienwulste bilden, die dann das Kraftlinienbild darstellen.

Die Figuren 3, 4, 5 zeigen einige solche Bilder, und zwar stellt 3 das Feld zwischen zwei geladenen Kugeln dar, 4 das Feld zwischen zwei geladenen Kondensatorplatten und 5 dasselbe Feld, aber einseitig gestört durch einen angenäherten Metallklotz *M*. Man kann dieselben Kraftlinienbilder auch in geschmolzenem Paraffin mit Holzpulver erhalten und hat dann den Vorteil, daß nach dem Erstarren des Paraffins die Bilder fixiert sind.



Figur 3.

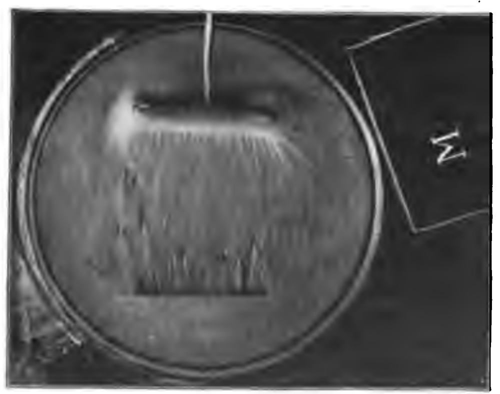
20. Viel weniger einfach ist es, Kraftlinienbilder zu erhalten, wenn man die Pulver nicht in Flüssigkeiten suspendiert, sondern sie auf die Unterlage aufstreut. Die von verschiedenen Seiten angegebenen Methoden geben nicht immer, ohne besondere Kunstgriffe, brauchbare Resultate. So benutzt Perrin[1]) 2—3 mm lange Hanffasern, die er durch ein Sieb auf eine Glasplatte streut. Zur Ordnung der Fasern muß die Platte durch Klopfen erschüttert werden.



Figur 4.

Robertson[2]) benutzt zur Herstellung von Kraftlinienbildern als bestes Material Sägespäne, die in einer Richtung länger sind, als in den beiden anderen. Andere Substanzen, Eisenfeilspäne, gepulvertes Eisenoxydul, Tee, Hafermehl, Schweineborsten geben weniger gute Resultate. Er gibt eine Reihe von Photographien seiner Kraftlinienbilder, die allerdings nicht sehr befriedigend sind.

Boudréaux[3]) gibt an, eine Methode gefunden zu haben, wie man die Kraftlinienbilder leicht und



Figur 5.

[1]) A. Perrin, Bull. de la Soc. intern. des Electriciens **6**. 83; Beibl. **13**. 521. 1889.
[2]) D. Robertson, Edinb. Proc. **22**. 361. 1899.
[3]) E. Boudréaux, C. R. **128**. 882. 1899.

gut in Luft erhalten hat. Man darf als Pulver nicht gute Leiter nehmen, die zuerst angezogen, dann abgestoßen werden, sondern halbleitende Pulver. Am besten erwies sich Diamidophenol, in kleinen Nadeln von 2—8 mm Länge kristallisiert. Aber auch Kork, Hollundermark, ferner gepulverter Zucker und eine Menge anderer Substanzen zeigten sich brauchbar. Zum Gelingen der Versuche ist ferner notwendig, daß die Glasplatte, auf welche man die Pulver streut, nicht leitend und gut homogen sei. Die Glasplatte war horizontal auf vier Paraffinpfeiler gesetzt und erwärmt. Die leitenden Flächen, zwischen denen die Kraftlinien sich bilden sollen, werden oben oder unten auf das Glas geleimt und durch feine Drähte mit der Influenzmaschine verbunden. Bestreut man die Platten mit dem Pulver und klopft leicht auf das Glas, so bilden sich die Kraftlinien sofort. Man kann die Figuren fixieren, indem man in bekannter Weise Firniß darüber pulverisiert.

C. FISCHER[1]) klebt in ähnlicher Weise wie BOUDRÉAUX auf eine Glasplatte Stanniolflecke von einer Form, wie sie dem Querschnitt der Apparate, deren Kraftlinienverlauf man untersuchen wollte, entspricht, und verbindet diese Stanniolblätter mit den Polen der Elektrisiermaschine resp. mit der Erde. Als Pulver erwiesen sich ihm am besten Gipskristalle, die im Mörser zerkleinert waren. Die meisten dieser Splitter haben die Form eines langgestreckten, schiefwinkligen Parallelogramms und sie ordnen sich nach leichtem Klopfen in der Richtung der Kraftlinien.

W. SCHAFFERS[2]) behauptet, daß man auf jeder photographischen Platte Kraftlinienbilder erhalten könne, indem man zwei Spitzen mit den Polen verbindet, die positive Spitze direkt auf die lichtempfindliche Schicht aufsetzt, während die negative etwa $^1/_2$ mm über der Schicht sich befindet. Die Figuren, die er so erhält, sind vermutlich durch Lichtwirkungen entstanden und geben auch wohl kaum ein vollständiges Bild der Kraftlinien.

21. Man kann auch mit dem bekannten Schwefelmennigepulver, das von VILLARSY[3]) zuerst angegeben ist, Kraftlinienbilder erhalten, wenn man das Pulver zuerst auf eine gut isolierende und entladene Hartgummiplatte streut und dann die beiden Elektroden nahe beieinander (etwa 5 cm Abstand) aufsetzt und durch Leidener Flaschen ladet. Dann erhält man um jeden Zylinder die typischen LICHTENBERGschen Figuren, und zwischen ihnen das Kraftlinienbild.

Gegenüber dem VILLARSYschen Schwefelmennigepulver empfiehlt BÜRKER[4]) ein Dreipulvergemisch, bestehend aus: 1 Vol. Teil Carmin, 3 Vol. Teile Lycopodium, 5 Vol. Teile Schwefelblumen. Durch dieses Gemisch werden tatsächlich die Unterschiede der positiven und negativen Figuren viel ausgeprägter und die Zeichnung tritt schärfer hervor. Auch ist das Gemisch dem gewöhnlichen Schwefelmennigepulver an Empfindlichkeit überlegen. Während bei dem Schwefelmennigepulver der Schwefel negativ und die Mennige positiv wird, so daß positive Figuren gelb, negative rot gefärbt werden, ist das beim Zusatz von Lycopodium umgekehrt. Die positiven Figuren werden durch Mennige rot, die negativen durch Lycopodium und Schwefel gelb. Ebenso werden bei dem oben angegebenen neuen Dreipulvergemisch die positiven Stellen rot durch Karmin. Die Gründe für diese Umkehrung der Elektrisierungen durch den Zusatz von Lycopodium sind nicht aufgeklärt.

---

[1]) CURT FISCHER, Phys. Ztschr. **9.** 221. 1908.
[2]) W. SCHAFFERS, C. R. **130.** 897. 1900; Ann. soc. scient. de Bruxelles (2) **24.** 39. 1900.
[3]) VILLARSY, VOIGTs Magazin für das Neueste aus der Physik und Naturgeschichte (4) **5.** 176. 1788.
[4]) K. BÜRKER, Ann. d. Phys. (4) **1.** 474. 1900.

Elektrisiermaschinen und Apparate.

Von HEINR. WILLY SCHMIDT, Gießen.

(Literatur berücksichtigt bis Sommer 1911.)

I. Reibungselektrisiermaschinen, Elektrophor, Multiplikatoren.

1. Allgemeines über Reibung und die Bedeutung dieser für den Bau von Elektrisiermaschinen.

Durch Reiben zweier Körper aneinander ist es möglich, den einen positiv und den anderen negativ zu elektrisieren und mit diesen geladenen Körpern bzw. der Elektrizität darauf bestimmte Versuche auf dem Gebiete der Elektrostatik auszuführen. Wenn nicht zu hohe Spannungen oder sehr große Elektrizitätsmengen nötig sind, wird dieses einfache Hilfsmittel zur Erzeugung der beiden Elektrizitäten oft genügen. Eine mehr oder weniger große Siegellack-, Ebonit- oder Schellackstange, die an einem Wolltuch, und eine Glas- oder Porzellanstange, die an einem Seidentuch gerieben werden, benutzt man deshalb vielfach zur Erzeugung der negativen „Harz"- und der positiven „Glas"-Elektrizität. Diese einfachen Hilfsmittel zur Erzeugung der beiden Elektrizitäten werden aber versagen, wenn es sich um Beschaffung größerer Elektrizitätsmengen und ihre dauernde Erzeugung handelt. Denn wenn wir die zu reibenden Körper, bzw. ihre Oberfläche, auf die es ankommt, stark vergrößern, so werden wir wohl größere hochgespannte Elektrizitätsmengen erregen können. Aber das Arbeiten mit solchen großen Körpern ist unbequem, und wir können die so erhaltene Elektrizität nicht dauernd erzeugen und können auch nicht verhindern, daß die elektrisierten Körper sich verhältnismäßig schnell entladen. Es ist deshalb schon von alters her das Bestreben vieler Physiker gewesen, einmal Vorrichtungen auszudenken, die eine dauernde Erzeugung größerer Elektrizitätsmengen und deren direkte Benutzung ermöglichen und dann Apparate zu bauen, in denen größere Elektrizitätsmengen aufgespeichert und für spätere Versuche aufbewahrt werden. Die Lösung dieser Aufgabe ist auf vielfache Weise gelungen. Und die zur Erzeugung hochgespannter größerer Elektrizitätsmengen dienenden Apparate, die Elektrisiermaschinen, und die zur Aufbewahrung dieser Elektrizitätsmengen hergestellten Apparate, die Kondensatoren, spielen heutzutage in der messenden Physik eine bedeutende Rolle. Auch bei Anwendungen in der Technik, wo die Elektrisiermaschinen sich nicht eingebürgert haben, sind die Kondensatoren vielfach ein unentbehrliches Hilfsmittel.

Die ältesten Vorrichtungen zur dauernden Erzeugung von Elektrizitätsmengen beruhen auf der Überlegung, daß man einen Körper durch dauerndes Reiben an einem anderen, etwa durch eine Drehvorrichtung, dauernd elektrisieren kann und daß es möglich ist, diese so erzeugte Elektrizitätsmenge auch fortwährend dem geriebenen Körper zu entziehen und an eine beliebige Stelle zu bringen.

Zum Verständnis der Wirkungsweise einer Elektrisiermaschine ist eine Kenntnis der bei der Reibung zweier Körper aneinander geltenden Gesetze erforderlich. Zunächst möge betont werden, daß zur Elektrisierung zweier verschiedenartiger Körper ein Reiben dieser aneinander durchaus nicht nötig ist. Bereits durch bloße Berührung werden die beiden Körper elektrisch. Und wenn wir trotzdem die beiden Körper aneinander reiben, so wollen wir nur die beiderseitigen Oberflächen in eine möglichst innige Berührung bringen und die Bildung einer elektrischen Doppelschicht erleichtern. Die beim Reiben aufgewandte Ener-

gie setzt sich in Wärmeenergie und, wenn überhaupt, nur zu einem sehr kleinen Teile in elektrische Energie um. Diese entsteht übrigens durch eine mechanische Arbeitsleistung bei der Trennung der sich anziehenden positiv und negativ elektrisierten Flächen. Da nun die zur Überwindung der Reibung aufgewandte Arbeit stets viel größer ist, als die zur Überwindung der elektrischen Anziehungskräfte, so arbeiten Elektrisiermaschinen sehr unökonomisch, und es ist dies wohl der Grund, daß sie nie zu irgendeiner Bedeutung in der Technik gelangt sind. Trotzdem kann man durch geeignete Wahl des Materials und durch verhältnismäßig einfache Vorrichtungen ziemlich große und hochgespannte Elektrizitätsmengen bekommen, so daß die Reibungselektrisiermaschinen namentlich zu Demonstrationen noch viel benutzt werden.

Man hat eine außerordentlich große Menge von Körpern auf ihr Verhalten beim Reiben gegeneinander (bzw. beim bloßen Berühren) untersucht und folgende Gesetze gefunden.

1. Alle Körper, Nichtleiter und Leiter, werden beim Reiben elektrisch, und zwar der eine positiv und der andere negativ. Leiter und Nichtleiter müssen bei solchen Versuchen natürlich mit einer isolierenden Handhabe versehen werden, damit die Elektrizität nicht durch den Körper des Experimentators abfließt.

2. Die erzeugten Elektrizitätsmengen beiderlei Vorzeichens sind ihrem absoluten Betrag nach gleich. Durch folgendes Experiment wird das bewiesen. Ein Holz- und Ebonitscheibchen gleicher Größe sind so an isolierenden Hartgummigriffen befestigt, daß sie mit ihren ebenen Flächen leicht aufeinander gelegt und aneinander gerieben werden können. Das Holzscheibchen trägt einen mit Amalgam bestrichenen Lederüberzug. Wird jedes Scheibchen nach Reibung am anderen für sich in ein mit einem Blattelektroskop versehenes FARADAYsches Gefäß gebracht, so ist der Ausschlag in beiden Fällen gleich groß. Bringt man die beiden Scheibchen mit den geriebenen Flächen aneinander zusammen in das FARADAYsche Gefäß, so ist kein Ausschlag zu bemerken, weil die beiden gleich großen Elektrizitätsmengen verschiedenen Vorzeichens sich in ihrer Wirkung nach außen aufheben.

3. Die Körper lassen sich nach ihrem Vermögen elektrisch zu werden in eine Spannungsreihe einordnen, d. h. jeder Körper zeigt nach Reibung mit einem nach ihm in der Spannungsreihe stehenden Körper die höhere Spannung an, oder, anders ausgedrückt, wird positiv elektrisch, während der andere Körper negativ wird.

Die erste Spannungsreihe ist von WILCKE 1758[1]) in einer Anmerkung seiner Übersetzung von FRANKLINS Briefen (p. 257) gegeben worden.

Später sind derartige Reihen aufgestellt worden von HERBERT[2]) (1788), FARADAY[3]) (1843), KOLBE[4]) und anderen.

WILCKES Reihe.

+	Lack
Glas	weißes Wachs
Wollentuch	mattes Glas
Federkiele	Blei
Holz	Schwefel
Papier	Metalle
	—

[1]) WILCKE, Phil. Transact. 1759, abridg. 11. 401.
[2]) HERBERT, Theoria phaenom. electric. Vindob. 1788, p. 163; RITTER, Elektr. Syst., p. 250.
[3]) FARADAY, Experimental researches, p. 2141.
[4]) KOLBE, Einführung in die Elektrizitätslehre, I., p. 14.

HERBERTS Reihe.

Haar der Cypernkatze	Papier trocken
Diamant	Baumwolle
andere Edelsteine	Hanf, sehr trocken
Bergkristall	Elfenbein, Horn
Glas	Seidenzeug
Doppelspat, Glimmer	Seidenzeug, schwarz oder sonst mit Eisen gefärbt
Haar der Raubtiere	Holz, geröstet
Haar des Büffels	Siegellack
Wolle	Kolophon
Schwanfedern	Bimsstein
Schreibfedern	Schwefel
Leder	

FARADAYS Reihe.

Katzen- und Bärenfell	Leinwand, Segeltuch
Flanell	weiße Seide
Elfenbein	die Hand
Federkiele	Holz
Bergkristall	Lack
Flintglas	Metalle
Baumwolle	Schwefel

RIESS'[1]) Fortsetzung der FARADAYschen Reihe nach dem elektronegativen Teil.

+	Schwefel
Die Hand	Guttapercha
Holz	elektrisches Papier
Metalle	Kollodium
Kautschuk	Schießbaumwolle
Siegellack	—

Die Stellung einzelner Körper in den verschiedenen Reihen ist manchmal nicht dieselbe. Es kommt dies daher, daß Körper mit leicht veränderlicher Oberfläche ein wechselndes Verhalten beim Reiben mit einem bestimmten anderen Körper zeigen und manchmal positiv, manchmal negativ elektrisch werden; auch ist die Oberflächenbearbeitung von Einfluß auf das elektrische Verhalten des betreffenden Körpers.

4. Für einen bestimmten reibenden bzw. geriebenen Körper ist folgendes gefunden:

Wird ein Reiber über eine kleinere oder größere Strecke s einer unelektrischen Isolatorfläche hinweggeführt, so steigt die sich auf dem Reiber ansammelnde Elektrizitätsmenge mit zunehmendem s auf einen Maximalwert an und bleibt bei weiterem Fortführen auf diesem Maximum. Durch Veränderung anderer Versuchsbedingungen, z. B. der Geschwindigkeit, mit der man den Reiber über die Unterlage fortzieht, der Kraft, mit der man ihn anpreßt, ob man rollende oder gleitende Reibung benutzt, usw. kann man auch nur eine maximale Ladung der geriebenen Körper erreichen, die in allen Fällen die gleiche ist.

---

[1]) P. TH. RIESS, Reibungselektrizität, Berlin 1853; Bd. 2, p. 390. Überhaupt ist das RIESSsche Buch für eine genauere Kenntnis der Reibungserscheinungen sehr zu empfehlen. Ebenfalls die zusammenfassende Bearbeitung in G. WIEDEMANNs Lehre von der Elektrizität, 4. Aufl., I., p. 894 u. ff., Braunschweig 1898.

Die eben genannten Sätze über die Elektrizitätserregung durch Reibung geben einen Anhalt, wie eine Reibungselektrisiermaschine zweckmäßig zu konstruieren ist. Man muß zwei Körper auswählen, die möglichst weit in der Spannungsreihe voneinander entfernt sind und deren sonstige Eigenschaften gestatten, daß man sie dauernd aneinander reiben kann, ohne daß dabei große Energiemengen aufgewandt werden. Eine dauernde Reibung wird durch eine mechanische Vorrichtung zu erreichen sein, bei der der eine Körper, „das Reibzeug", fest aufgestellt ist, während der andere, ein Isolator, durch irgendeine Drehvorrichtung am Reibzeug unter dauernder Berührung vorbeigeführt wird. Als drehbaren Isolator der Maschine hat man früher die verschiedensten Stoffe genommen, Kugeln aus Schwefel[1]), Zylinder aus Harz, Bänder ohne Ende aus Seide, Wolle oder Papier, die über zwei fest aufgestellte zylindrische Rollen hinlaufen, Scheiben aus Schellack oder Glas. Jeder dieser Körper erfordert natürlich ein bestimmtes Reibzeugmaterial (Pelz, Baumwolle, Seide) und eine bestimmte Anordnung. Die meisten der verwandten Stoffe haben sich nicht bewährt: Schwefel und Schellack wegen ihrer Sprödigkeit und Zerbrechlichkeit, Harz wegen seiner Deformierbarkeit, die biegsamen Stoffe wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften und deshalb ihrem Versagen bei feuchtem Wetter. Am geeignetsten für die Zwecke einer Elektrisiermaschine hat sich Glas als drehbarer Isolator erwiesen, und zwar in der Form einer Scheibe, eines Zylinders oder einer Kugel. Als Reibzeug benutzt man dabei gewöhnlich mit Amalgam überzogene Lederpolster, die unter nicht zu starkem Druck gegen die Glasflächen gedrückt werden.

Die Maschinen mit drehbaren Glasteilen sind in sehr verschiedenen Formen ausgeführt worden, die sich jedoch prinzipiell nur wenig voneinander unterscheiden. Da außerdem für praktische Messungen die Reibungselektrisiermaschinen so gut wie völlig durch die ökonomischer arbeitenden Influenzmaschinen verdrängt sind und sie mehr oder weniger nur zu Vorlesungen benutzt werden, wollen wir uns hier auf die Beschreibung einiger weniger Modelle beschränken.

2. Spitzenwirkung.

Zunächst wollen wir aber die Vorrichtung kennen lernen, mit der wir von dem geladenen Isolator die erzeugte Elektrizität entfernen können. Durch direkte Berührung der geriebenen Flächen etwa mit einer darauf schleifenden biegsamen Metallfeder ist das nur in ganz beschränktem Maße möglich, da die Elektrizität fest an der Oberfläche von Isolatoren sitzt und eine wirkliche Berührung durch die schleifende Feder nur an sehr wenig Stellen stattfindet. Dagegen macht man sich eine andere Erscheinung zunutze: nämlich das Ausströmen der Elektrizität durch feine Metallspitzen.

Bei jedem elektrisch geladenen leitenden Körper, der mit einer Spitze versehen ist, wird seine Ladung rasch auf einen Grenzwert, das sog. Minimum-

---

[1]) OTTO VON GUERICKE konnte im Jahre 1671 (Experimenta nova, Amsterdam 1672. Neue Ausgabe, Leipzig, Drugulin, 1881) eine Schwefelkugel mittelst einer eisernen Achse auf einem Holzgestell in Drehung versetzen und zeigen, daß beim Berühren mit der Hand (Reibzeug!) elektrische Funken aus der geriebenen Kugel auf in die Nähe gehaltene Leiter übersprangen. Man sieht ihn deshalb vielfach als Erfinder der Elektrisiermaschine an. — Über die historische Entwickelung der Elektrisiermaschine soll nur kurz bemerkt werden, daß HAWKSBEE im Jahre 1709 die Schwefelkugel durch eine Kugel aus dem damals gebräuchlichen gut isolierenden Flintglas ersetzte, daß BOSE (De electricitate univers., II., p. 17, Wittemb. 1743) den Konduktor zur Auffangung der Elektrizität hinzufügte, daß WINKLER (Gedanken von den Eigenschaften der Elektrizität, Leipzig 1744, 8⁰) das Reibzeug angab, daß GORDON im gleichen Jahre (Phenom. electricitatis exper. ab GORDON 1744) die erste Zylindermaschine aus Glas, der Seminardirektor PLANTA aus Haldenstein im Jahre 1755 (Allgem. deutsche Bibliothek, Anhang zu Band 13—24, 1. Abt., p. 549) die erste Scheibenmaschine baute, daß CANTON (Phil. Trans. 1762, p. 461) das Zinnamalgam, HIGGINS (Phil. Trans. 1778, p. 821) das Zinkamalgam (4 Teile Zink und 1 Teil Quecksilber) und KIENMAYER (VOGTS Magazin (3) S. 106. 1789) das jetzt fast allgemein benutzte und nach ihm benannte Amalgam angab.

potential (RÖNTGEN) sinken. Es rührt dies daher, daß die Dichte der Elektrizität nicht gleichmäßig über einen Körper verteilt ist, sondern an den Stellen starker Krümmung besonders groß ist. Wir weisen das mit Hilfe eines Probekügelchens oder Scheibchens nach, das wir mit der zu untersuchenden Stelle in Berührung bringen und dessen Ladung wir dann auf irgendeine Weise bestimmen, etwa mit einer COULOMBschen Drehwage oder einem mit dem Elektroskop verbundenen FARADAYschen Käfig. Untersuchen wir z. B. auf diese Weise einen geladenen Metallstab mit abgerundeten Enden, so ist an diesen die elektrische Dichte viel größer wie in der Mitte des Stabes; oder es werden, wenn man sich auf den Standpunkt der FARADAYschen Kraftlinientheorie stellt, von den Enden viel mehr Kraftlinien ausgehen als von der Mitte. Die sog. Potentiallinien, d. h. die orthogonalen Trajektorien zu den Kraftlinien, werden sich ebenfalls an den Stellen am meisten zusammendrängen, wo die Dichte am größten ist.

Gehen wir zu dem Grenzfall einer Spitze über, so wird hier die Anzahl der ausgehenden Kraftlinien und folglich eine Kraftwirkung auf etwa dort befindliche elektrische Teilchen besonders groß. Derartige elektrische Teilchen, sog. Ionen, sind nun stets in der Luft vorhanden. Sie werden durch die elektrischen Kräfte in Bewegung gesetzt und erreichen so große Geschwindigkeiten, daß sie andere neutrale Ionen ionisieren (Ionisation durch Ionenstoß). Diese Ionen vermitteln den Elektrizitätsübergang zwischen geladenem Körper und der Umgebung und führen so die Entladung eines geladenen Körpers herbei.

Umgekehrt ladet sich ein ungeladener mit einer Spitze versehener isolierter Leiter in der Nähe eines geladenen Körpers mit dessen Elektrizität auf. Diesen Vorgang können wir uns folgendermaßen erklären: Der geladene Körper wirkt „verteilend“ (influenzierend) auf seine Umgebung. Ein Leiter wird also auf der der Elektrizitätsquelle zugewandten Seite sich mit entgegengesetzter Influenzelektrizität („Influenzelektrizität 1. Art“), auf der abgewandten Seite mit gleichnamiger Influenzelektrizität („Influenzelektrizität 2. Art“) aufladen. Befindet sich auf der zugewandten Seite eine Spitze, so ist hier die elektrische Dichte besonders groß. Es wird sich also ein starkes elektrisches Feld zwischen Spitze und geladenem Körper bilden, und wenn die Potentialdifferenz zwischen dem geladenen und influenziertem Körper größer als das Minimumpotential ist, so sind alle Bedingungen für das Eintreten einer Spitzenentladung gegeben. War der geladene Körper negativ geladen, so wird die Spitze positive Elektrizität ausströmen und die negative Elektrizität des geladenen Körpers neutralisieren. Der vorher ungeladene Körper wird positiv geladen zurückbleiben, und der Vorgang des Überströmens der Elektrizität wird so lange anhalten, bis die beiden Körper — der ursprünglich geladene und ungeladene — eine Potentialdifferenz in Höhe des Minimumpotentials angenommen haben.[1])

Die Spitzenwirkung ist mit einer eigentümlichen, sehr charakteristischen Lichterscheinung verknüpft, die als Kennzeichen für das Vorzeichen der Ladung angesehen werden und deshalb als gutes Hilfsmittel bei experimentellen Unter-

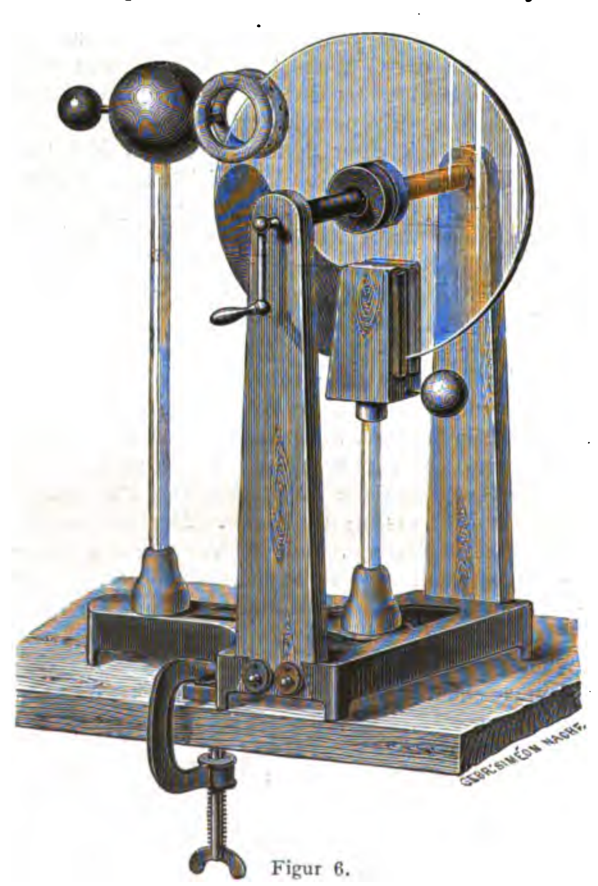
[1]) Der Wert des Minimumpotentials, d. h. der kleinsten Spannung, bei welcher gerade noch ein Elektrizitätsübergang von einer Spitze zu einer gegenüberliegenden Scheibe stattfindet, ist abhängig vom Gasdruck, der Gasart, der Schärfe der Spitze und dem Vorzeichen der Elektrisierung. TAMM (Ann. d. Ph. (4) 6. 259. 1911) fand in freier Luft, daß das Minimumpotential einer sehr feinen Platinspitze gegenüber einer in etwa 10 cm Abstand befindlichen Messingscheibe von 12 cm Durchmesser für positive Ladung +4460 und für negative Ladung −3420 Volt betrug. Nach WARBURG (Wied. Ann. 67. 19. 1899) ist das Minimumpotential von der Entfernung Spitze—Scheibe unabhängig. Das gilt aber nur, wie SIEVEKING (Ann. d. Ph. (4) 1. 299. 1900) zeigte, für nicht zu kleine Entfernungen. Für sehr kleine Entfernungen nimmt die Größe des Minimumpotentials schnell ab. Der elektrische Strom zwischen der auf ein bestimmtes Potential aufgeladenen Spitze und der Scheibe — natürlich muß dieses Potential größer sein als das Minimumpotential — nimmt mit zunehmendem Abstand Spitze—Scheibe sehr schnell ab. Näheres über Spitzenströme: J. J. THOMSON, Conduction of Electricity through Gases, 2 ed. Cambridge 1906. p. 498ff.

suchungen dienen kann. An negativ elektrisierten Spitzen ist im Dunkeln bloß ein schwaches Leuchten zu erkennen, während von positiv geladenen Spitzen eine verzweigte Lichterscheinung (positives Büschellicht) ausgeht.

Bei Elektrisiermaschinen benutzt man als „Einsauger" Spitzenkämme, d. h. eine Reihe miteinander verbundener spitzer Stahlnadeln von einigen Millimetern Länge. Die Nadeln sind gewöhnlich auf einem starken Draht oder einem zylindrischen Metallstück angelötet. Für Apparate einfacherer Ausführung gibt man den Spitzenkämmen auch manchmal die Form eines sägeförmig ausgezackten Bleches. — Der Spitzenkamm steht gewöhnlich in direkter leitender Verbindung mit einem isoliert aufgestellten Leiter, dem Konduktor, der die Form einer Kugel oder eines Zylinders hat und je nach den gewünschten Zwecken groß oder klein gewählt wird.

3. Beschreibung einiger Reibungselektrisiermaschinen.

Eine heute noch viel zu Vorlesungszwecken benutzte Elektrisiermaschine ist im Prinzip bereits in der Mitte des 18. Jahrhunderts bekannt[1]), 1772 von LE ROY etwas geändert und in der Mitte des 19. Jahrhunderts von dem Wiener Techniker WINTER in verbesserter Form ausgeführt worden.

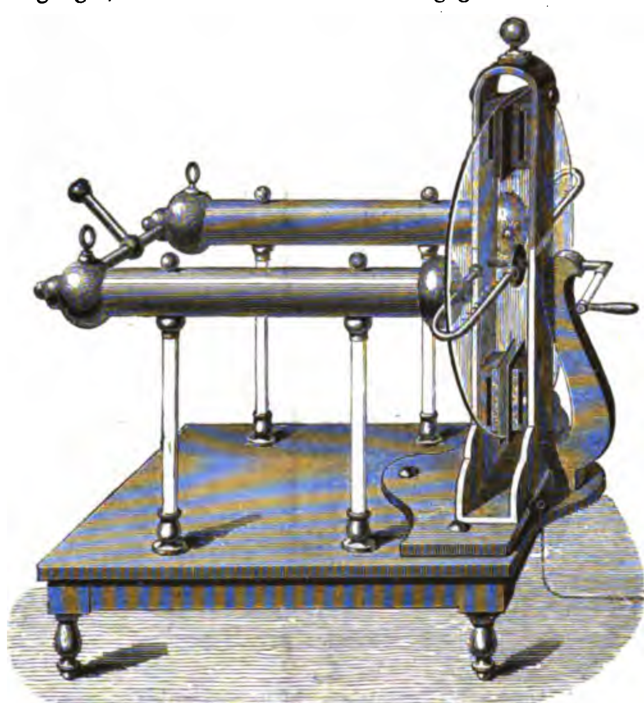


Figur 6.

Eine Glasscheibe von etwa 40—70 cm Durchmesser (Figur 6) ist auf einer horizontalen, in einem Holzstativ laufenden Glasachse befestigt und kann mit dieser zusammen durch eine Kurbelvorrichtung bewegt werden. Die beiden Kissen des Reibzeugs sind aus Holz angefertigt; sie werden mittelst eines gabelförmigen, auf einem isolierenden Glasfuße befestigten kleinen Holzgestelles durch eine Schiebevorrichtung gehalten und durch je eine auf ihrer Rückseite befindliche Stahlfeder gleichmäßig und nicht zu fest gegen die Glasscheibe angedrückt. Auf ihrer inneren Seite sind sie mit Leder überzogen und werden mit Amalgam bestrichen. Sie stehen in leitender Verbindung mit einer am Holzgestell befestigten Klemmschraube oder mit einem kleinen Konduktor. Am Reibzeug selbst sind noch auf beiden Seiten isolierende Seidenstreifen oder mit Schellack gefirnißte Wachstaffetstreifen befestigt, die sich während des Gebrauchs der Maschine wie das

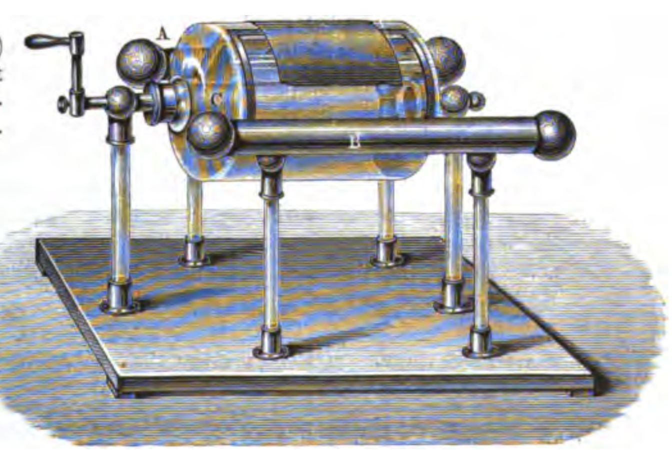
[1]) Vgl. SIGAUD DE LA FOND (1756), Précis historique et experimental des phénomènes électriques, pt. 1. sect. 1. chap. 2. Paris 1781. 8°. p. 298.

Reibzeug negativ aufladen, sich an die positive Scheibe anlegen und ein Entweichen der positiven Elektrizität verhindern. Der Konduktor besteht aus einer isoliert aufgestellten Messingkugel, die mit einem Paar sich gegenüberstehender Spitzenkämme verbunden ist. Winter hatte diesen die Form eines Holzringes gegeben, in dessen innerer Seite eine mit Stanniol belegte Rinne lief. In den Boden der Rinne waren eine Anzahl feiner Stahlnadeln befestigt, deren Spitzen gegen die Glasscheibe ragten. Durch diese Einsaugerform sollte eine Erhöhung der Wirkung gewährleistet werden. Doch kommt diese wohl nur durch die infolge der Oberflächenvergrößerung bedingte Kapazitätsvermehrung zustande. Man kann dasselbe also auch durch einen vergrößerten Konduktor und die sonst übliche Anordnung der Spitzen erreichen.



Figur 7.

Die Ramsdensche[1]) Maschine (Figur 7) ist das Beispiel einer Maschine mit zwei Reibzeugen. Diese sind oben und unten in einem schmalen vertikalen Holzrahmen befestigt, innerhalb dessen die Scheibe gedreht wird. Die Aufsauger bestehen aus zwei ⊏-förmig gebogenen Drähten mit Spitzen in ihrem inneren Teile, sie stehen von den Reibzeugen um je 90° ab.



Figur 8.

Bei der früher viel benutzten Zylindermaschine von Nairne[2]) in London (Figur 8) wird ein hohler Glaszylinder um eine horizontale Achse gedreht. Auf der einen Seite des Zylinders befindet sich parallel zur Achse und in gleicher Höhe daran das isoliert aufgestellte und mit einem langgestreckten Konduktor

---

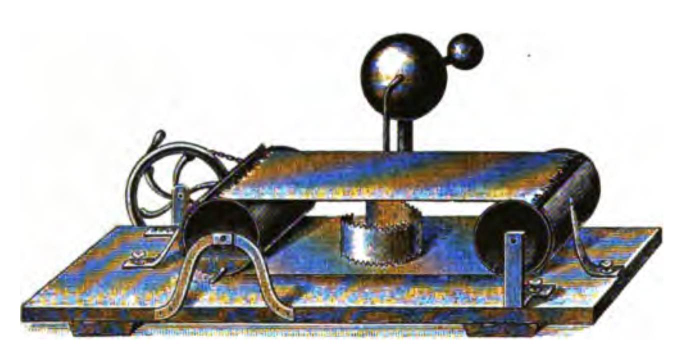
[1]) Ramsden 1776.

[2]) Nairne, Phil. Trans. 1774, p. 79.

verbundene Reibzeug, während gegenüber auf der anderen Seite des drehbaren Glaszylinders parallel zur Achse ein Spitzenkamm isoliert angebracht und mit einem ganz ähnlichen Konduktor wie das Reibzeug verbunden ist. Je nachdem man positive oder negative Elektrizität benutzen will, muß man das Reibzeug oder den Spitzenkamm zur Erde ableiten und den isolierten Konduktor mit dem Untersuchungsapparat verbinden.

Die Zylindermaschinen geben, da sie bloß einseitig gerieben werden, geringere Elektrizitätsmengen als die beiderseitig geriebenen Scheibenmaschinen.

Das Beispiel einer Elektrisiermaschine, bei der ein biegsamer Isolator drehbar angewendet ist und die vor allem zu Demonstrationszwecken dienen soll, ist die „Trommelelektrisiermaschine" von BUSCH [1]) (Figur 9). Um zwei eiserne, drehbare, horizontale, parallele Trommeln läuft ein Papierband ohne Ende, gegen welches Reibzeuge von Katzenfell reiben. Die Trommeln sind von innen geheizt. Zwischen den freiliegenden beiden Teilen des Papierbandes ist ein Spitzenkamm in Form eines S-förmig gebogenen, sägeförmig ausgezackten Blechstreifens befestigt und mit einem isoliert aufgestellten Konduktor verbunden. [2])



Figur 9.

Die Wirkungsweise einer Maschine mit Glasscheibe oder Glaszylinder erklärt sich folgendermaßen.

Durch die Reibung des Glases am Reibzeug wird dieses negativ, jenes gleichstark positiv elektrisch. Bei der Drehung werden die positiv geladenen Teile der Scheibe gegen die anziehenden Kräfte des negativen Reibzeuges entfernt und gelangen in die Nähe der Spitzenkämme. Da das Potential der Ladung und damit die Wirkung nach außen mit wachsender Entfernung vom Reibzeug stark angestiegen ist, wird eine kräftige Influenzwirkung auf die Spitzen stattfinden und deren negative Influenzelektrizität auf die Scheibe ausströmen. Der mit dem Spitzenkamm verbundene isolierte Konduktor wird sich deshalb positiv aufladen, während die Scheibe fast oder ganz entladen wieder zum Reibzeug weitergeht und sich da von neuem positiv aufladet. Das vorhin

---

[1]) R. BUSCH, Prakt. Phys. 6. 143. 1893; Der Mechaniker 3. 73. 1895.

[2]) Von verschiedenen Firmen werden kleine Handelektrisiermaschinen ausgeführt. Diese bestehen aus einer Ebonitscheibe, die mit ihrer Achse zwischen zwei parallel zueinander laufenden und an ihren Enden mit isolierenden Handgriffen versehenen Holzleisten gelagert ist und durch eine Kurbelvorrichtung in Drehung versetzt werden kann. Reibzeuge und Spitzenkämme sind in zweckentsprechender Weise an den Holzteilen befestigt. — Ein für die Aufladung von Blattelektroskopen brauchbares Instrument ist PHILLIPS Ladestab. Innerhalb eines zylindrischen Metallgehäuses wird ein kleines Reibzeug aus Leder gegen ein kurzes Hartgummistückchen verschoben und durch eine Feder wieder selbständig zurückgetrieben. Das Lederkissen steht durch einen Metallstab, der durch das eine Ende des Gehäuses nach außen tritt, mit dem Experimentator in Berührung, während das kurze Hartgummistückchen an einem etwa 10 cm langen Zelluloidstab befestigt ist, der isoliert durch die Metallhülle hindurchgeht und in einem kurzen Metalldraht von etwa 3 cm endet. Da Zelluloid ein schlechter Leiter ist, so strömt die erzeugte negative Elektrizität nur langsam auf den zu ladenden Körper, und man kann ihn ganz nach Belieben bis zu einem bestimmten Potential aufladen. Will man positiv laden, so muß man den Zelluloidstab in die Hand nehmen, den Metallträger des Reibzeuges auf eine isolierende Unterlage aufsetzen und das Gehäuse herabdrücken. (Bezugsquelle: Spindler & Hoyer, Göttingen.)

geschilderte Spiel wird sich jetzt von neuem wiederholen, und der mit den Spitzenkämmen verbundene Konduktor wird sich so hoch aufladen, bis sich seine unvermeidlichen Ladungsverluste und die durch die Scheibe hinzugeführten Elektrizitätsmengen die Wage halten.

Übrigens wird das Potential auf der Scheibenoberfläche gegenüber den Spitzen stets mindestens um das Minimumspotential der Spitzenentladung höher sein müssen, als auf den mit den Spitzen verbundenen Leitern, da sonst ein Überströmen der Elektrizität nicht möglich ist.

Vorausgesetzt ist bei diesen Überlegungen, daß das Reibzeug zur Erde abgeleitet ist, damit die gleichzeitig erzeugte negative Elektrizität abfließen kann. Sonst würde sich das Reibzeug auf ein verhältnismäßig hohes negatives Potential aufladen und die positive Elektrizität auf der Scheibe binden. Auch würden dann leicht Entladungen zwischen Scheibenoberfläche und Reibzeug auftreten. Diese sucht man übrigens auch durch die oben erwähnten Seidenstreifen zu vermeiden, welche die gleiche Ladung wie das Reibzeug annehmen und damit das rasche Ansteigen des positiven Scheibenpotentials gegenüber dem negativen Reibzeug und einen schädlichen Funkenübergang verhindern.

Will man einem Körper negative Elektrizität zuführen, so verbindet man ihn mit einer am Reibzeug angebrachten Klemmvorrichtung und leitet den freistehenden Konduktor zur Erde ab. Bei dieser Schaltung bekommt man die direkt durch Reibung erzeugte Elektrizität, und nicht die Influenzelektrizität gleichen Vorzeichens. Prinzipiell ist natürlich zwischen den beiden Elektrizitäten kein Unterschied vorhanden, nur ist die Ausbeute der negativen Elektrizität am Reibzeug wegen der an den Ecken und Kanten stattfindenden Spitzenwirkung meist etwas geringer.

Einige Bemerkungen über die einzelnen Apparatteile sollen sich noch hier anschließen. Nach Riess (l. c. I, p. 284ff.) eignen sich zu den Glaszylindern am besten englisches Flintglas und zu den Glasscheiben geschliffene Spiegelgläser von gleichmäßiger, möglichst geringer Dicke, guter Isolationsfähigkeit und hohem Kieselsäuregehalt. Die Güte von geschliffenen gegossenen Gläsern nimmt oft zu, da beim Gebrauch die oberflächliche, mehr hygroskopische Schicht entfernt wird. Denn eine Leitfähigkeit von Glas beruht eigentlich nur auf einer Leitfähigkeit der Oberflächenschichten. — Alte, lange nicht benutzte oder auch viel gebrauchte Scheiben reinigt man am besten durch Abwaschen mit Wasser, Alkohol oder Benzol und trocknet sie dann sorgfältig durch Abreiben mit warmen Leinentüchern.

Die übrigen Glasteile der Maschine, die Achse und die isolierenden Füße, überzieht man zur besseren Isolationsfähigkeit mit einem Überzug von gelöstem Schellack (in Alkohol oder Aceton) oder Bernsteinfirniß.

Um auf dem Konduktor eine möglichst hohe Spannung zu erzielen, bringt man die Einsauger möglichst nahe an die Scheibe heran; wünscht man dagegen mit größeren Elektrizitätsmengen zu arbeiten, die fortwährend weiter geleitet werden sollen, so ist es günstig, die Einsauger etwas von der Scheibe zu entfernen. Die Verhältnisse sind nicht für jede Maschine dieselben. Man hat deshalb manchmal an die Einsauger passende Vorrichtungen angebracht, um bequem ihre Entfernung an der Scheibe verändern zu können. (Riess, l. c. I., p. 287.)

Die Reibzeuge müssen genügend lang gewählt werden; ihre Breite hat nur geringen Einfluß. Sie müssen in ihrer ganzen Ausdehnung gut an den Scheiben anliegen; es ist nicht nötig, sie mit einer besonders großen Kraft an die Scheiben anzupressen, da dadurch die Reibung und die zu ihrer Überwindung aufzuwendende Energie, nicht aber die erzeugte Elektrizitätsmenge vergrößert wird. Wohl aber ist darauf zu achten, scharfe Ecken, Kanten und Spitzen am Reibzeug zu vermeiden und eine gute leitende Verbindung mit der Erde herzustellen, da sonst Spitzenausströmung negativer Elektrizität statthat und diese zum Teil auf

die positiv geladene Scheibe übergeht. Um das Leder der Reibkissen leitend zu machen, verwendet man jetzt fast stets das sog. KIENMAYERsche Amalgam.[1])

Es hat nicht viel Zweck, mehr als zwei diametral gegenüberstehende Reibzeuge und Einsauger anzubringen, da sonst der zu kleine Abstand zwischen Reibzeug und Konduktor eine genügend hohe Ladung dieser verhindert. — Wenn wir von Verlusten durch Leitung, Spitzenwirkung usw. absehen, ist die in der Zeiteinheit von einer Maschine erzeugte Elektrizitätsmenge proportional der in der Zeiteinheit bestrichenen Scheibenfläche, also proportional der Umdrehungszahl, dem Scheibenumfang und der Länge und Anzahl der Reibzeuge.

Ein Maß für die auf dem Konduktor befindliche Spannung erhält man durch ein aufgesetztes HENLEYsches Quadrantelektrometer oder aus der Maximallänge der Funken, die zwischen dem Konduktor und einer mit der Erde verbundenen Metallkugel überspringen. Die entstehende Elektrizitätsmenge schätzt man durch Zählen der in einer bestimmten Zeit zwischen den beiden Kugeln einer Funkenstrecke übergehenden Funken. — Von den Kugeln wird die eine mit dem Konduktor, die andere mit der Erde verbunden; sie können auf eine meßbare Entfernung eingestellt werden. Bei den WINTERschen Maschinen mit 100 bzw. 45 cm Scheibendurchmesser kommt man z. B. bis zu Funkenlängen von 60 bzw. 30 cm.

Bei den bisher beschriebenen Maschinen haben wir nur von der Reibung zweier fester Körper aneinander Gebrauch gemacht. Es treten aber auch Elektrizitätserregungen zwischen festen und flüssigen Körpern auf. Zwischen gasförmigen und festen oder flüssigen Körpern hat man eine Elektrizitätserregung nicht nachweisen können. Dagegen fand FARADAY[2]), daß bei der Reibung eines mit Flüssigkeitsteilchen gemischten Gas- oder Dampfstromes an festen Körpern oft ziemlich bedeutende Elektrizitätsmengen entstehen.

Auf dieser Erscheinung beruht die Wirkung der theoretisch sehr interessanten Dampfelektrisiermaschine, die ihre Konstruktion einer mehr zufälligen Beobachtung verdankt. ARMSTRONG[3]) wurde nämlich im Jahre 1840 zu einer Lokomobile geholt, bei der an einem aus einer undichten Stelle in der Nähe des Sicherheitsventils ausströmenden Dampfstrahl eine merkwürdige elektrische Erscheinung beobachtet worden war: als der Maschinenwärter zufällig die eine Hand in den Dampfstrahl hielt und mit der anderen nach dem Ventilhebel zur Regulierung der Belastung griff, sprang ein Funke zwischen Hand und Hebel über, und er erhielt einen starken elektrischen Schlag. — ARMSTRONG untersuchte die Erscheinung an anderen isoliert aufgestellten Lokomobilen und fand, daß diese sich stark negativ aufladen, wenn die positive Elektrizität des Dampfes zur Erde abgeleitet wurde. Er konstruierte daraufhin seine Dampfelektrisiermaschine, die in Figur 10 abgebildet ist.

Der Dampfkessel hat eine Länge von 96 cm, einen Durchmesser von 44 cm und ist auf sechs Atmosphären geprüft. Der Dampf muß beim Ausströmen durch sechs nebeneinanderliegende Röhren hindurch, die in einem mit kaltem Wasser gefüllten Kasten stecken, so daß eine teilweise Kondensation des Dampfes eintritt. Die Mundstücke der Röhren sind innen zur Erhöhung der Wirksamkeit mit einer Auskleidung aus hartem Holz versehen. Bei dieser Anordnung oder wenn das Röhreninnere mit Glas oder Asphalt ausgekleidet ist, ladet sich der Kessel nega-

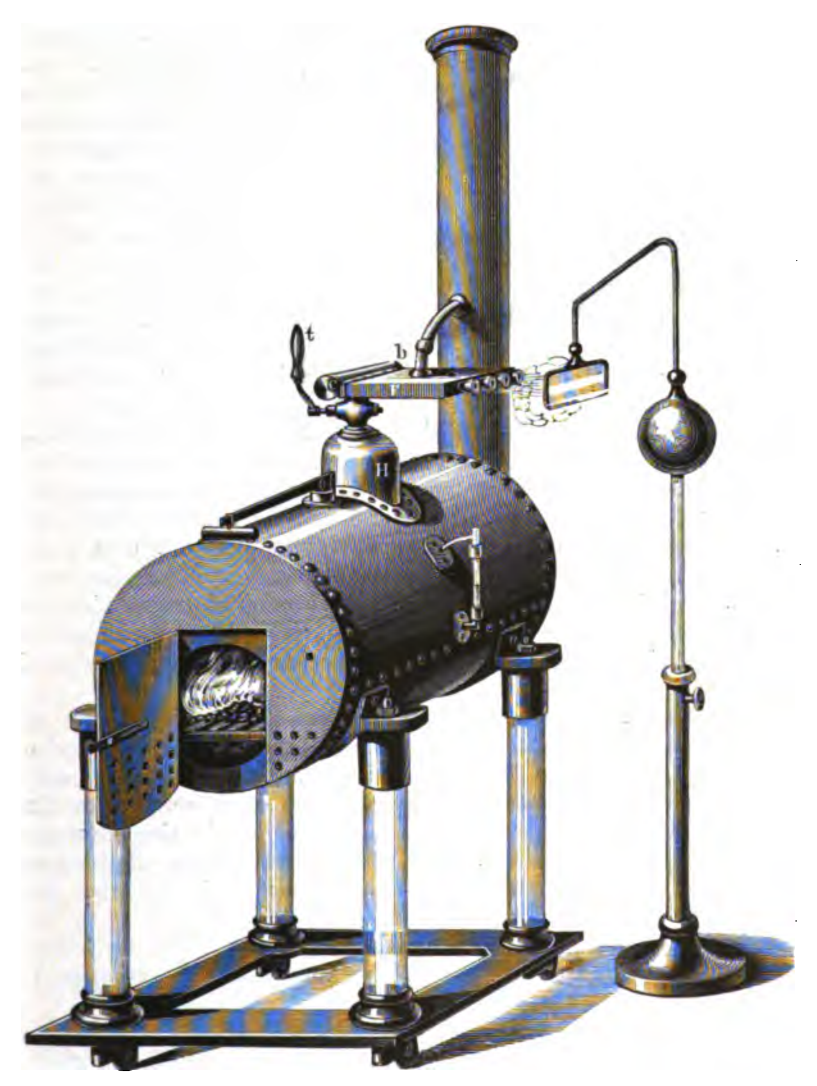
[1]) v. KIENMAYER, VOGTs Magazin für das Neueste (3) 6. 106. 1789. — Zink und Zinn werden zu gleichen Teilen zusammengeschmolzen, dann zwei Teile Quecksilber hinzugefügt, das Gemenge in einer hölzernen inwendig mit Kreide bestrichenen Büchse heftig geschüttelt, bis es fast ganz erkaltet ist. Dann wird es in einem Mörser zu einem festen Pulver zerrieben und in einer Glasflasche aufbewahrt. Auf die mit etwas wasserfreiem Fett eingeriebenen Reibzeugkissen wird etwas Amalgam aufgestreut und mit einem Ballen aus geglättetem Leder zu einer möglichst gleichmäßigen Schicht festgerieben. (RIESS, l. c. I., p. 290.) Angaben über Wirksamkeit anderer Stoffe auf dem Reibzeug: WIEDEMANNs Elektrizitätslehre, 4. Aufl., I., p. 929, 1893.

[2]) FARADAY, Exper. Res. Ser. 18. 1843.

[3]) ARMSTRONG, Mech. Mag. 43. 64. 1845.



tiv, der Dampf positiv auf. Durch Hineinbringen von etwas Terpentinöl in das Röhreninnere ändert sich die Erscheinung: der Kessel ladet sich positiv, der Dampf negativ auf. Die Elektrizität des Dampfes wird mit einem isolierten Gestell durch ein in Höhe des Dampfstrahles befindlichen Spitzenkamm aufgefangen.



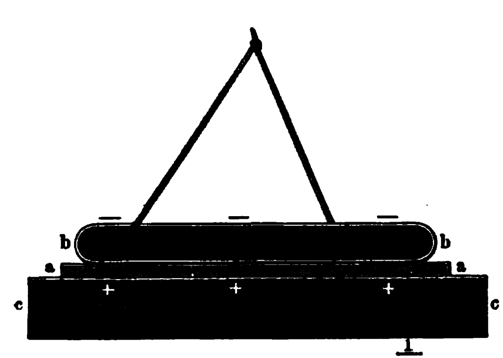
Figur 10.

Armstrongsche Dampfelektrisiermaschinen sind noch viel in physikalischen Sammlungen zu finden; doch sind sie bei praktischen Arbeiten eigentlich ganz durch die Influenzmaschinen verdrängt, da diese bei größerer Handlichkeit eine bessere Elektrizitätsausbeute ergeben.

4. Der Elektrophor.

Wir wenden uns jetzt zu einem Apparate, der mit einfachen Mitteln aber auf ziemlich umständliche Weise, eine Ansammlung größerer Elektrizitätsmengen ermöglicht, dem Voltaschen Elektrophor.

Er besteht in der von VOLTA (1775) angegebenen Ausführungsweise[1]) aus dem „Kuchen“, einer ebenen möglichst glatten Scheibe aus isolierender Harzmasse, einer metallischen Form, der sog. „Armatur“, in die der Kuchen hineinpaßt, und dem „Deckel“ (Schild), einer scheibenförmigen Metallplatte mit abgerundeten Kanten und isolierender Handhabe. Bei den heute gebrauchten Apparaten (Figur 11) wird als Kuchen meist eine nicht zu dünne gut polierte Hartgummiplatte *a* und als Armatur ein Stanniolblatt verwandt (das in unserer Figur auf einer Holzplatte *c* aufliegt); der Deckel *b* wird aus zwei an den Kanten umgebogenen und dort zusammengelöteten runden Zink- oder Messingblechen zusammengesetzt und mit einer Hartgummihandhabe oder drei isolierenden Seidenfäden versehen.[2])



Figur 11.

Nach Abnahme des Deckels wird der Kuchen durch Peitschen mit einem Fuchsschwanz oder Reiben mit einem Woll- oder Seidentuch negativ elektrisiert.[3]) Legt man jetzt den Deckel wieder auf, so wird er durch Influenz elektrisch, und zwar an seiner Unterseite positiv, an seiner Oberseite negativ. Man könnte annehmen, daß durch eine direkte Berührung des Deckels mit dem Kuchen ein Elektrizitätsausgleich zwischen den entgegengesetzt geladenen Flächen herbeigeführt wird. Das ist aber nach all den gemachten Erfahrungen nicht der Fall; denn die Elektrizität haftet verhältnismäßig fest an der Oberfläche des Isolators an, und eine wirkliche Berührung wird nur an sehr wenig Stellen der nie ganz glatten Oberflächen stattfinden.

Daß die Verteilung der Elektrizität auf dem Deckel so ist, wie eben geschildert, kann durch ein einfaches Experiment WILCKES[4]) gezeigt werden. Legt man auf einen elektrisierten Kuchen zwei durch seidene Schnüre verbundene Metallplatten direkt übereinander und hebt sie an einer isolierenden Handhabe ab, ohne vorher Erdleitung hergestellt zu haben, so erweist sich die untere Platte positiv, die obere negativ geladen, beide vereint, unelektrisch. Berührt man aber die obere Platte vor dem Abheben mit dem Finger, so ist hinterher die untere positiv, die obere gar nicht geladen (Figur 12).

Ganz etwas Ähnliches wird statthaben, wenn wir einen einfachen Deckel benutzen. Durch Berührung mit dem Finger leiten wir die negative Influenz-

---

[1]) VOLTA, Collezione delle Opere (1) **1**. 108. 1816. Firenze.

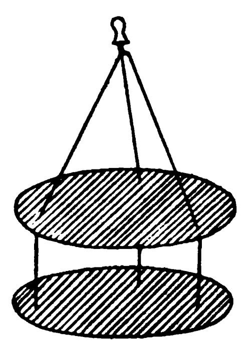
[2]) Heutzutage, wo der Elektrophor lediglich als Demonstrationsinstrument dient, begnügt man sich im allgemeinen mit verhältnismäßig kleinen Ausführungen des Apparats. Früher jedoch, als der Elektrophor so ziemlich die einzige Elektrizitätsquelle für statische Elektrizität war, hat man sehr große Exemplare von über 2 m Kuchen- und Deckeldurchmesser hergestellt. Zum Emporziehen des Deckels war dann ein Flaschenzug nötig. — Diese Riesenelektrophore hatten jedoch außer ihrer Unhandlichkeit andere Nachteile, daß z. B. der Schild nicht parallel von der Kuchenfläche abgehoben werden konnte und deshalb Entladungen zwischen Kuchenoberfläche und Deckel stattfanden. Außerdem mußte aus technischen Gründen der Kuchen dicker ausgeführt werden, als es theoretisch nötig war. — Für die Harzmasse sind verschiedene Mischungen angegeben. VOLTA schmolz 3 Teile Terpentin, 2 Teile Kolophon und 1 Teil Wachs zusammen und setzte dann etwas Mennige zu.

[3]) Um mit einem Elektrophorkuchen beide Elektrizitäten zu bekommen, überzieht ADAMI (Ztschr. f. phys. u. chem. Unt. **16**. 93. 1903) die eine Seite einer kreisrunden Glasscheibe mit Zelluloidlack (Zapon). Dann wird durch Peitschen mit Seide die Glasseite positiv, die Zelluloidseite negativ elektrisch.

[4]) Vgl. P. TH. RIESS, Reibungselektrizität, I., p. 294.

elektrizität ab, während die positive unter dem Einfluß der anziehenden negativen Elektrizität des Kuchens gebunden bleibt. Hebt man den Deckel jetzt ab, so ist mit Leichtigkeit seine positive Ladung an einem geladenen Elektroskope nachzuweisen.

Bringt man ihn in die Nähe der inneren Belegung einer Leidener Flasche, deren äußere Belegung zur Erde abgeleitet ist, so geht die positive Elektrizität in einem kleinen Fünkchen auf die innere Belegung über. Man kann diesen Vorgang, ohne daß man den Elektrophorkuchen neu peitscht, mehreremals wiederholen, und auf diese Weise ziemlich bedeutende Elektrizitätsmengen auf der Leidener Flasche ansammeln.



Figur 12.

Die Energie dieser Elektrizitätsmengen hat ihr Äquivalent in der beim Abheben des Deckels gegen die Wirkung der anziehenden elektrischen Kräfte geleisteten mechanischen Arbeit. TYNDALL[1]) demonstrierte das durch eine Wage, deren eine Schale durch einen Elektrophordeckel ersetzt wurde. Zunächst wird der Elektrophordeckel bei ungeriebenen Kuchen ausbalanciert; dann wird der Kuchen erregt, die gleichnamige Influenzelektrizität des Deckels durch Berühren mit dem Finger abgeleitet und gezeigt, daß ein Gewicht von 30 bis 50 g nötig ist, um den Deckel zum Abreißen zu bringen.

Prinzipiell unterscheidet sich die Entstehung der Elektrizität beim Elektrophor und an den Konduktoren der früher beschriebenen Maschinen dadurch, daß beim Elektrophor die Influenzelektrizität entgegengesetzten Vorzeichens, bei den Maschinen die desselben Vorzeichens gewonnen wird.

Die Rolle, welche die metallene Unterlage des Elektrophorkuchens bei diesen Vorgängen spielt, ist leicht zu verstehen. Die Unterlage wird ebenfalls durch Influenz elektrisch, und zwar positiv, da die negative Influenzelektrizität zur Erde abfließen kann. Die positive Elektrizität wird durch ihre Anziehung einesteils eine größere Ansammlung negativer Elektrizität beim Vorgang des Elektrisierens ermöglichen und später bei Benutzung des Elektrophors, wenn der Deckel gerade abgehoben ist, einer schnellen Entladung des Kuchens in die umgebende Luft entgegenwirken. Man kann deshalb mit Hilfe eines einmal elektrisierten Kuchens recht beträchtliche Elektrizitätsmengen erzeugen.

5. Elektrostatische Multiplikatoren.

Die bisher beschriebenen Apparate haben den Nachteil, daß sie zur Erzeugung größerer Elektrizitätsmengen einen sehr hohen nicht ausnutzbaren Energieaufwand erfordern, daß man mit ihren Leistungen aus technischen Gründen nur bis zu gewissen Grenzen kommt und daß sie oft umständlich zu bedienen sind.

Nun haben wir im Elektrophor bereits einen Apparat kennen gelernt, der eine anfangs gegebene Elektrizitätsmenge durch verschiedene einfache Handgriffe zu vergrößern gestattet und bei dem in der Hauptsache die aufgewandte mechanische Arbeit in elektrische Energie verwandelt wird. Man hat nun schon seit langer Zeit sich mit Herstellung von Apparaten beschäftigt, die dasselbe bezwecken. Anfänglich vielleicht weniger aus dem Grund, um große nutzbare Elektrizitätsmengen zu gewinnen, als um kleine elektrische Mengen bzw. Spannungen überhaupt der Messung zugänglich zu machen. Heute sind die direkten Meßmethoden für kleine elektrische Größen so durchgebildet, daß man die alten Elektrizitätsverdoppeler (Duplikatoren) oder Vervielfacher (Multiplikatoren) kaum

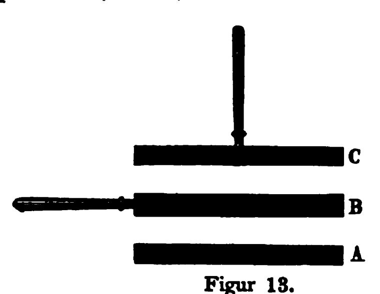
[1]) TYNDALL, Die Wärme, 4. Aufl. 1894, p. 81, Fig. 23.



mehr zu praktischen Messungen benutzt, zumal da manche Fehlerquellen sich störend bemerkbar machen. Aber das Prinzip, auf dem diese Apparate beruhen, hat seine Lebenskraft beibehalten und hat es ermöglicht, große Maschinen zu bauen, die mit verhältnismäßig geringem Energieaufwand eine gute Ausbeute hochgespannter Elektrizität konstant liefern und deshalb für bestimmte Zwecke in wissenschaftlichen Instituten ganz allgemein benutzt werden. Ehe wir zur Beschreibung dieser Maschinen, der Influenzmaschinen, übergehen, wollen wir einen Überblick über einige der bekannten Multiplikatorkonstruktionen geben; schon deshalb, weil ein Begreifen des Multiplikatorprinzips nötig ist zum Verstehen der manchmal ziemlich verwickelten Vorgänge in den Influenzmaschinen.

Der Bennetsche Duplikator. Der erste unter dem Namen „Duplikator" beschriebene Apparat wurde von BENNET im Jahre 1786 erfunden.[1]) Er war ausdrücklich zu dem Zweck gebaut, kleine Elektrizitätsmengen zu vergrößern und ihren Nachweis in einem gewöhnlichen Blattelektroskop zu ermöglichen.

Der BENNETsche Apparat (Figur 13) besteht aus drei glatten ebenen Metallplatten *A, B, C*; *A* ist an der Oberseite, *C* an der Unterseite und *B* an beiden Seiten mit einer dünnen Lackschicht überzogen. Ein isolierender Handgriff sitzt bei *B* auf der Peripherie, bei *C* in der Mitte der oberen Fläche.



Figur 13.

Wollen wir einen elektrischen Körper untersuchen, so bringen wir ihn in Berührung mit der nicht lackierten Seite von *A*, legen *B* auf *A*, leiten *B* zur Erde ab und isolieren wieder. Dann haben wir einen elektrischen Kondensator (FRANKLINsche Tafel) mit den entgegengesetzt geladenen Metallplatten *A* und *B* und der isolierenden Lackschicht dazwischen. Wir heben jetzt *B* vermittelst seiner isolierenden Handhabe ab und setzen auf die obere Seite von *B* die dritte Platte *C*, leiten sie einen Augenblick zur Erde ab und haben wieder einen geladenen Kondensator. Auf *C* befindet sich jetzt ungefähr dieselbe Menge gleichnamiger Elektrizität wie auf *A*; die ursprünglich vorhandene Elektrizität ist also (nahezu) „verdoppelt" worden. Wir fassen jetzt die obere Platte *C* an ihrer isolierenden Handhabe, bringen sie an der Stelle, wo sich der ursprüngliche elektrisierte Körper befand, mit der untersten Platte *A* in Berührung, legen die mittelste Platte *B* auf die unterste *A* und leiten *B* zur Erde ab. Dann wird sich fast die ganze auf dem unteren System befindliche Elektrizitätsmenge auf der oberen Seite von *A* ansammeln und eine (fast) gleich große Menge ungleichnamiger Elektrizität auf der Unterseite von *B* durch Influenz binden. Man kann diesen Vorgang, wie CAVALLO näher ausführte, mehreremal wiederholen und auf diese Weise recht beträchtliche Elektrizitätsmengen erhalten.

Bei diesen Versuchen wies CAVALLO[2]) auf einen Fehler hin, der den Zweck des BENNETschen Duplikators, als Meßinstrument für die ursprünglich vorhandene Ladung zu dienen, eigentlich völlig aufhebt. Es zeigte sich nämlich die Erscheinung der „Selbsterregung", d. h. daß auch ohne eine anfängliche elektrische Ladung allmählich durch fortgesetzte Wiederholung des oben beschriebenen Vorganges ziemlich bedeutende Elektrizitätsmengen erzeugt werden. Es ist ja klar, daß beim anfänglichen Vorhandensein selbst der kleinsten Elektrizitätsmenge allmählich ein Anwachsen auf deutlich nachweisbare Werte stattfinden muß. Nun werden zwei sich berührende Flächen, selbst wenn sie aus demselben Material angefertigt sind, stets geringe Unterschiede in ihrer physikalischen und chemischen

[1]) A. BENNET, Phil. Trans. 1787, p. 228.
[2]) CAVALLO, Phil. Trans. 1788.

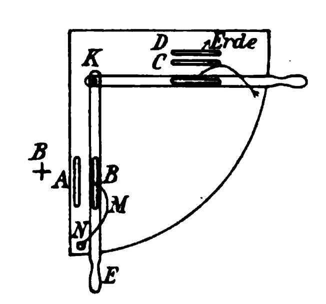


Oberflächenbeschaffenheit zeigen und deshalb zur Entstehung elektromotorischer Kontaktkräfte Veranlassung geben. Und das Freiwerden dieser geringen Elektrizitätsmengen wird beim Abheben der isolierten Metallplatten durch die dabei nicht zu vermeidende Reibung (innige Berührung) noch verstärkt werden.[1])

Bei der Konstruktion von Influenzmaschinen macht man von dieser Selbsterregung oft Gebrauch, um eine von außen zugeführte anfängliche Hilfsladung zu vermeiden. Man hat sogar direkt eine Einteilung in „selbsterregende" und „nichtselbsterregende" Influenzmaschinen vorgenommen. Selbsterregend sind stets die Maschinen, bei denen ein Aufeinanderschleifen verschiedener Metallteile zur Stromabnahme benutzt wird, ein Vorgang, bei dem sich eben kontakt-elektromotorische Kräfte geltend machen müssen.

Der Cavallosche Multiplikator. Im Jahre 1795 beschrieb CAVALLO[2]) einen Multiplikator, der manche Ähnlichkeit mit dem BENNETschen besitzt; doch sind die bei dessen Bedienung nötigen verschiedenen Handgriffe durch eine einfache mechanische Anordnung ersetzt.

Auf einem Holzbrett (Figur 14) sind vier runde Metallscheiben *A*, *B*, *C*, *D* mittelst Glasfüßen senkrecht zur Holzoberfläche angebracht. Der Glasfuß von *B* steht nicht direkt auf dem Grundbrett, sondern auf einem drehbaren hölzernen Hebelarm *E*, *K*. *D* ist zur Erde abgeleitet. An *B* befindet sich ein gebogener Draht *M*, der, wenn *B* vor *A* steht, an einem mit der Erde verbundenen Kontaktknopf *N* anschlägt. In dieser Lage ladet sich, wenn sich auf *A* positive Elektrizität befindet, *B* durch Influenz negativ auf. Wird jetzt *B* so weit gedreht, daß es mit dem Drahte *M* die Scheibe *C* berührt, so wird fast seine gesamte Elektrizität auf *C* wegen dessen Nachbarschaft mit der vierten zur Erde abgeleiteten Platte *D* strömen.



Figur 14.

Ein Unterschied gegen den BENNETschen Duplikator besteht darin, daß der BENNETsche Apparat die anfänglich vorhandene Elektrizität bei jeder einzelnen Operation ungefähr verdoppelt, während beim CAVALLOschen Apparat bei jeder Drehung jedesmal nur dieselbe Elektrizitätsmenge hinzukommt (Multiplikations und Additionsprinzip). Der BENNETsche Duplikator wird also die anfangs vorhandene Ladung viel rascher vergrößern. Beide Duplikatoren werden freilich nicht erkennen lassen, ob die schließlich vorhandene Elektrizität wirklich von der anfänglich zugeführten Ladung herrührt, oder durch kontakt-elektromotorische Kräfte entstanden ist.

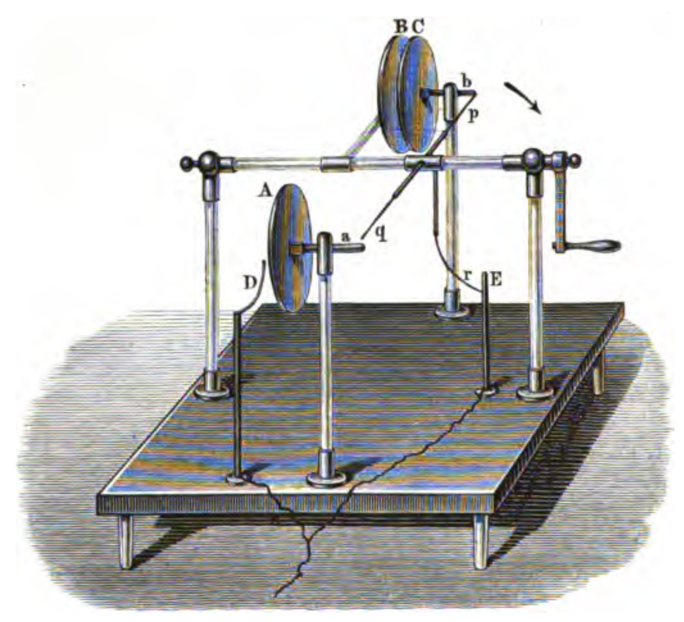
Nicholsons drehbarer Verdoppler (Revolving Doubler) ist der erste Apparat, bei dem eine einfache Drehvorrichtung den Gebrauch außerordentlich erleichtert. Die an einer Glasachse (Figur 15) mittelst eines Glasarmes befestigte Metallplatte *B* kann in ihrer eigenen Ebene so gedreht werden, daß sie abwechselnd an den zu ihr parallelen festen Metallplatten *A* und *C* in geringer Entfernung vorübergeführt wird. *A* und *C* sind auf isolierenden Glasfüßen aufgestellt. Wird *A* mit dem positiv geladenen Körper in Berührung gebracht und die drehbare Scheibe an *A* vorbeigeführt, so fließt die gleichnamige +Influenzelektrizität durch die Feder *D* zur Erde ab, während *B* die ungleichnamige —Influenzelektrizität

---

[1]) Es hat deshalb gar keinen Zweck, etwa, wie EINSTEIN (Phys. Ztschr. 9. 216. 1908) es vorschlägt, Multiplikatoren zur Messung des elektrischen Elementarquantum bauen zu wollen. Die ausgeführte Konstruktion von C. u. P. HABICHT (Phys. Ztschr. 11. 532. 1910) ist bei den vorhandenen Schleiffedern stets selbsterregend und kann deshalb unmöglich den gewünschten Zweck erfüllen.

[2]) CAVALLO, Treatise on Electricity, III., p. 98. In-8. London 1795; auch NICHOLSON, Journal oft naural Philosophy, I., p. 394, 1797.

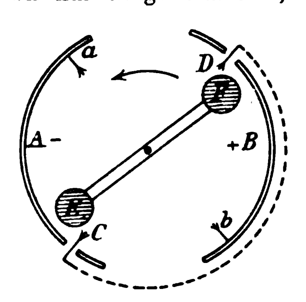
vor C bringt. Die auf C entstehende —Influenzelektrizität wird vermittelst der auf der Glasachse zueinander senkrecht befestigten federnden Drähte pq und r über dem Metallstab E zur Erde abgeleitet. Da das Ende von q etwas kürzer als das von p ist, so daß es bei einer Drehung den Ansatz a an A nicht berührt, und da b, der Ansatz an der Platte C, einen geeigneten gegen die Achse



Figur 15.

gerichteten Vorsprung trägt, so kann bei einer weiteren Drehung um 180° metallische Verbindung zwischen den beiden positiv geladenen Platten C und A durch qp hergestellt und in A infolge der Nähe von B die ursprüngliche Ladung verstärkt werden. Bei jeder weiteren vollen Drehung wird die Ladung auf A anwachsen.

Von den vielen Apparaten, bei denen durch drehbare isolierte Metallteile eine Elektrizitätsübertragung und eine Elektrizitätsvermehrung erreicht wird, wollen wir nur einige erläutern, die an Hand von schematischen Zeichnungen die Verhältnisse besonders gut übersehen lassen. Wir bedienen uns dabei der zuerst von BERTIN[1]) angegebenen Darstellungsweise.



Figur 16.

Ein von **Belli**[2]) im Jahre 1831 gebauter **Multiplikator** hat eine symmetrische Form.

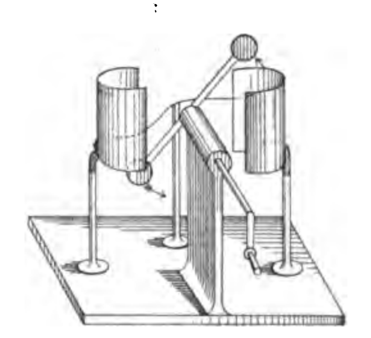
Zwei geeignet gebogene Metallbleche A und B, die „Verteiler" (Erreger, Induktoren) (Figur 16) sind isoliert einander gegenüber aufgestellt und tragen in einiger Entfernung von ihrem einen Ende zwei nach innen gerichtete feine Metallfedern oder Metallbürstchen a und b, die „Empfänger" (Rezeptoren). Am anderen Ende ragt in die Verteiler von außen ein zweites Metallfederpaar C und D hinein, das untereinander in metallischer Verbindung steht. Man bezeichnet die beiden Federn C und D und ihren Verbindungsdraht wohl als „Neutralisationsvorrichtung". Innerhalb der Verteiler können die beiden

[1]) BERTIN, Ann. de Chim. et Phys. (4) **13.** 191. 1868.
[2]) BELLI, Corso elementare de Fisico sperimentale, t. III, p. 395, Mailand 1831.

metallischen „Übertrager" *E* und *F* (carrier), die an den Enden eines isolierenden Stabes befestigt sind, in drehende Bewegung versetzt werden.

Nehmen wir an, daß beim Beginne der Bewegung *B* schwach positiv geladen, alle anderen Apparatteile ungeladen sind und der Übertrager *F* sich in der Mitte von *B* befindet. *F* steht dann unter dem Einfluß der influenzierenden Kräfte von *B* und gibt deshalb bei einer Drehung entgegen dem Sinne des Uhrzeigers seine positive Influenzladung an die ihn berührende Bürste *D* ab und tritt negativ geladen aus *B* aus. Kommt er nach *A*, so gibt er zunächst seine negative Ladung bei *a* an *A*, dann seine negative Influenzladung an *C* ab und tritt positiv geladen aus *A* aus. Er tritt jetzt wieder bei *b* in *B* ein, verstärkt die positive Ladung auf *B*, wird wieder durch *B* influenziert. Und so geht das Spiel weiter fort, bis sich auf *A* und *B* recht beträchtliche Elektrizitätsmengen angesammelt haben.

Der Träger *E* arbeitet genau so wie der Träger *F*, nur daß er stets entgegengesetzt geladen ist. — Die beiden Metallfedern *C* und *D* sind deshalb miteinander metallisch verbunden, damit sich die beiden entgegengesetzten, bei der Berührung der Träger an den Federn abfließenden Influenzelektrizitäten ausgleichen können. Wäre das nicht der Fall, so würden sich die Federn bald hoch aufladen und einen Übergang der gleichnamigen Elektrizität von den Trägern verhindern, so daß diese ungeladen aus den Induktoren *A* und *B* austreten würden.



Figur 17.

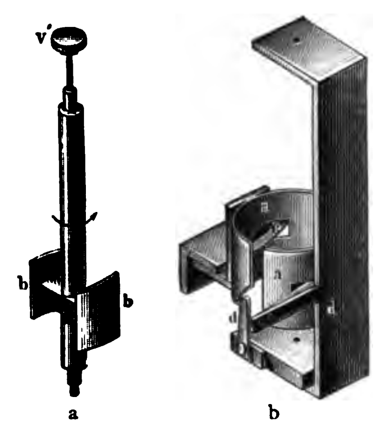
Eine ähnliche Neutralisationsvorrichtung werden wir bei den Influenzmaschinen später wieder finden.

Bei einer theoretisch vollkommenen Ausführung des Apparates müßte die ganze auf den Trägern befindliche Elektrizität bei der Berührung mit den Empfängerbürsten *a* und *b* an die Induktoren und bei der Berührung mit den neutralisierenden Bürsten an diese abgegeben werden. Das würde der Fall sein, wenn *A* und *B* langgezogene völlig geschlossene Gefäße wären, von denen die Träger in der Zeit von ihrem Eintritt bis zu ihrem Austritt ganz umschlossen werden. Das läßt sich technisch nicht erreichen. Man muß aber bei guten Konstruktionen auf eine möglichste Annäherung an diese Bedingung achten.

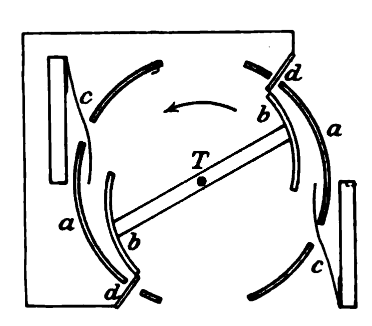
In welcher Weise Belli seine Idee zur Ausführung gebracht hat, ist aus Figur 17 zu erkennen. Als Verteiler stehen sich zwei halbkreisförmig gebogene Metallbleche gegenüber. Durch die von den Halbzylindern gebildeten Hohlräume werden die beiden scheibenförmigen Träger, die mittelst eines Glasstabes an einer drehbaren Welle befestigt sind, hindurchgeführt. Die Neutralisationsvorrichtung wird durch einen besonderen Glasstab gehalten; doch ist eine Isolierung eigentlich nicht nötig, da eine direkte Verbindung zur Erde genügt. Die ganze Anordnung ist symmetrisch um die durch die Achse gehende Vertikalebene.[1])

[1]) Man findet in verschiedenen Lehrbüchern öfters einen zweiten von Belli (Annali delle Science del Regno Lomb. Venet. 1831, p. 11; Corso elementare di fisica sperimentale 3. 436. 1831) angegebenen Duplikator genauer beschrieben, der ebenfalls symmetrisch angeordnet ist und um eine Achse drehbare Überträger besitzt. Bei Drehung wird zunächst der eine Verteiler auf ein höheres Potential gebracht; dann muß eine Umschaltung vorgenommen und das Potential des zweiten Verteilers erhöht werden usw. Natürlich ist eine solche Bedienung des Apparates ziemlich umständlich. Nähere Beschreibung und Abbildung des Apparates siehe z. B. Wiedemanns Elektrizität, I., p. 938, Braunschweig 1893, 4. Aufl.; oder in der Monographie Gray-Pellissier, Les machines électriques à influence, Paris, Gauthier-Villars, 1892, p. 79. — In dem vorliegenden Abschnitte des Handbuches haben wir uns bei der Beschreibung der Apparate und der Erscheinungen öfters an die in den beiden Werken gemachten Ausführungen angeschlossen.

Nach demselben Prinzip hat, wohl unabhängig von BELLI, W. THOMSON[1]) seinen Füllapparat (replenisher) gebaut, der dazu dienen soll, die Ladung einer in ein Quadrantelektrometer eingebauten Leidener Flasche konstant zu erhalten. Die Verteiler (Figur 18 u. 19) sind wieder zylindrisch gebogene Metallstreifen *a a*, die etwa einen Winkel von 120° umfassen, sich auf ein und derselben isolierenden Grundplatte gegenüberstehen und mit den Belegungen der Flasche verbunden sind. Innerhalb der Verteiler können die beiden an einem vertikalen Ebonitarme *T*

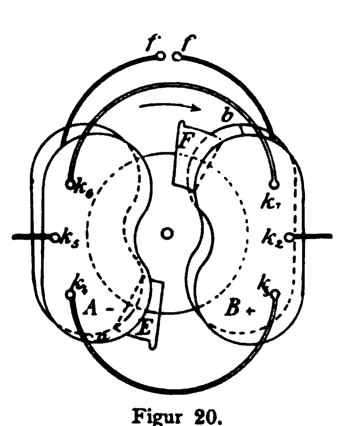


Figur 18.



Figur 19.

befestigten Übertrager *b b* mit Hilfe eines durch das Gehäuse hindurchragenden Knopfes gedreht werden. Sie sind ebenfalls zylindrisch gebogen, umfassen aber bloß einen Winkel von etwa 60°. Bei einer Drehung berühren sie nach Eintritt in den Verteiler zunächst die mit den Verteilern verbundenen Federn *c c*, dann beim Verlassen die untereinander verbundenen Federn *d d*. Hierdurch wird die gleichnamige Influenzelektrizität der Übertrager zerstört, und diese gehen mit der entgegengesetzten Ladung zu dem jedesmal nächsten Verteiler und vermehren dessen Ladung. Bei Drehung im entgegengesetzten Sinne tritt eine Ladungsverminderung der Verteiler ein. Die eigentümliche exzentrische Stellung der Übertrager *b b* hat den Zweck, eine Berührung der beiden Federn *c* und *d* dann stattfinden zu lassen, wenn die Übertrager bereits bzw. noch völlig unter dem Einfluß der Verteiler stehen.



Figur 20.

VARLEY[2]) hat schon im Jahre 1860 einen Apparat beschrieben, der ausdrücklich zu dem Zwecke der Elektrizitätserzeugung (for generating electricity) gebaut war.

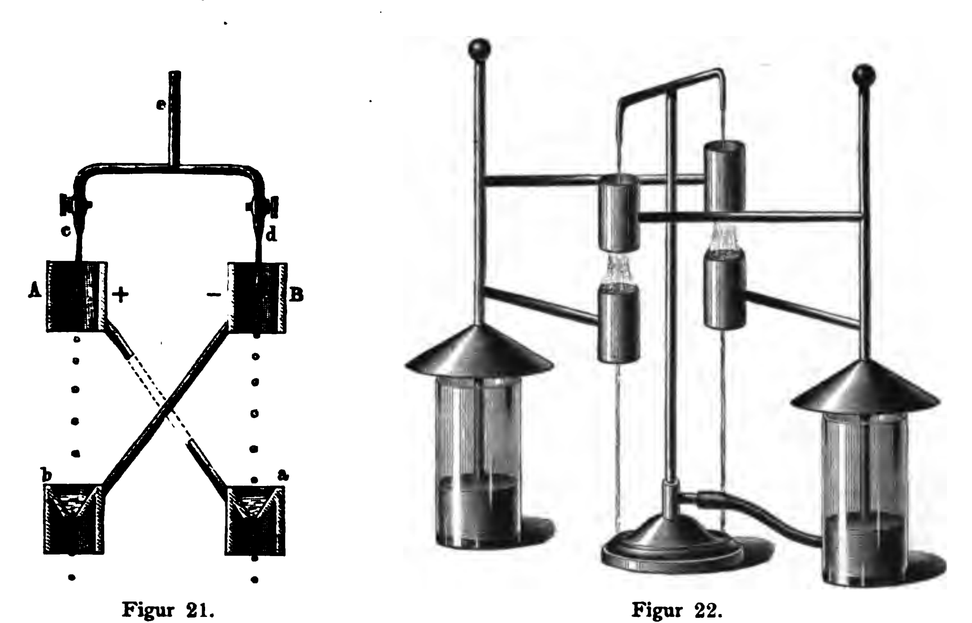
Seine Wirkungsweise läßt sich ebenfalls wie die der zuletzt beschriebenen Apparate durch das in Figur 16 angedeutete Schema erklären. Hier besteht jeder Verteiler aus zwei großen Metallplatten *A* und *B*, die auf Glasplatten befestigt ziemlich nahe einander parallel gegenüberstehen (Figur 20). Gelangt der Übertrager *F* — eine an der Peripherie einer drehbaren runden Glasscheibe befestigte Metallplatte —

[1]) W. THOMSON, British Association Report 1867; vgl. auch Reprint of papers on electrostatics and magnetism 1872, p. 270, § 352.

[2]) C. F. VARLEY, Patent-Specification, London 1860.

in den Raum zwischen den beiden Platten des einen Verteilers *B* hinein, so kommt er in Berührung mit einer beide Verteilerplatten verbindenden Kontaktfeder *b*. Dabei wird sich seine, sagen wir positive Ladung über die Oberfläche der Verteiler ausbreiten.

Bei weiterer Drehung gibt er dann die auf ihm erzeugte positive Influenzelektrizität an eine Feder k_2 ab, die an der Seite in den Raum zwischen die Verteilerplatten hineinragt und in metallischer Verbindung mit einer symmetrisch gelegenen Feder k_5 des anderen Verteilers steht. (Diese Verbindung ist in Figur 20 nicht gezeichnet.) Nach seinem Austreten aus dem ersten Verteilerpaar gelangt der Übertrager in das zweite Verteilerpaar und gibt, gerade wie vorher, erst an dieses seine negative Ladung ab, dann an die neutralisierende Feder seine negative Influenzelektrizität.



Figur 21. Figur 22.

Bei der praktischen Ausführung sind zur Erreichung einer stärkeren Wirkung sechs Übertrager auf der Glasscheibe befestigt.[1])

Jedes Verteilerpaar ist mit einer Elektrode *f* verbunden, von der man die hochgespannte Elektrizität abnehmen kann. Mit dem Varleyschen Apparat konnten recht bedeutende Spannungen erreicht werden.

Eine sehr hübsche Anordnung hat Sir W. Thomson[2]) mit seiner Wasserinfluenzmaschine gegeben. Er ersetzt hier den vertikalen Übertrager durch einen sich ständig erneuernden Wasserstrahl, dessen einzelne Tropfen jedesmal einen Übertrager bilden. Das Wasser tritt (Figur 21) in dünnen Strahlen aus den

[1]) Außerdem gehen noch vier andere Kontaktfedern k_1 k_3 k_4 k_6 isoliert durch die Verteiler hindurch in den Raum zwischen den beiden Verteilerplatten hinein. k_1 ist mit k_6, k_3 mit k_4 verbunden. Alle Federn gelangen bei der Umdrehung der Scheibe mit den Übertragern in Berührung. Es hat dies den Zweck einer möglichst raschen Verstärkung, bzw. Ausgleichung der Ladungen. Ist z. B. ein Übertrager *F* an die Kontaktfeder k_1 gelangt, so kann er seine positive Influenzelektrizität an den gerade bei k_6 befindlichen, vielleicht erst schwach positiv geladenen Übertrager abgeben. Schließlich wird durch die Berührung des Übertragers von mehreren Federn erreicht, daß er ganz sicher mit der richtigen Ladung in den Verteiler eintritt und dessen Ladung auch wirklich verstärkt. — Die Verbindungen k_1 k_6 und k_3 k_4 haben einen ganz ähnlichen Zweck wie die später zu erwähnenden Querkonduktoren.

[2]) Sir William Thomson, Reprint of papers on electrostatics and magnetism 1872, p. 321.

beiden miteinander verbundenen vertikalen Röhren *c* und *d* durch enge Mundstücke aus, fällt durch die Messingzylinder *A* und *B* hindurch und gelangt in die Auffangtrichter *b* und *a* hinein. *A* ist mit *a*, *B* ist mit *b* verbunden. Beide Systeme sind gut voneinander isoliert aufgestellt.

Jeder Wasserstrahl muß so eingestellt werden, daß er in der Mitte der Messingzylinder *A* und *C* in Tropfen abreißt. *A* und *C* wirken dann als Verteiler. Hat *A* z. B. eine anfängliche schwache positive Ladung, so fließt die positive Influenzelektrizität des Strahles durch die Wasserröhre zur Erde ab und die einzelnen Tropfen fallen mit negativer Ladung weiter in den Auffangtrichter *b*. Hier geben sie die Ladung ab, von der ein Teil auf *B* übergeht. Dann wirkt *B* auf den zweiten Wasserstrahl ein, und innerhalb kurzer Zeit werden die beiden isolierten Systeme eine ziemlich große Potentialdifferenz gegeneinander haben.

Eine Ausführungsform der Maschine nach WEINHOLD[1]), die sich gut zu Vorlesungszwecken eignet, ist in Figur 22 abgebildet.[2])

II. Influenzmaschinen.[3])

6. Einleitung.

Während mit den ursprünglich angefertigten Multiplikatoren der Zweck verfolgt wurde, eine kleine elektrische Ladung der Messung zugänglich zu machen, hat THOMSON mit seinem Replenisher schon absichtlich eine nicht zu kleine Spannung erzeugen wollen. Auch VARLEY gibt bei der Beschreibung seiner Maschine an, daß er sie zur Erlangung möglichst hoher Spannungen gebaut habe.

Wir können diese Maschinen noch nicht unbedingt als Vorläufer der heute benutzten Influenzmaschinen ansehen, da sie eben nur den Zweck der Erreichung einer hohen Spannung verfolgen.

Von einer Influenzmaschine verlangen wir mehr: wir wollen nicht nur nach dem alten Multiplikatorprinzip durch das Spiel der Maschine ein anfängliches niedriges influenzierendes Potential auf einen hohen Wert bringen, sondern wir wollen gleichzeitig der Maschine ständig eine konstante Elektrizitätsmenge entziehen, ohne daß ihre Wirksamkeit nachläßt. Wie diese Aufgabe zur Erlangung konstanter hochgespannter Elektrizitätsquellen auf ganz verschiedene Weise gelöst ist, soll jetzt erörtert werden.

Vorher wollen wir jedoch auf eine Bemerkung THOMSONS (l. c. p. 339) aufmerksam machen, der darauf hinweist, daß man durch eine kleine Änderung die VARLEYsche Maschine und seinen Replenisher (also die Apparate nach dem BELLIschen Prinzip) in selbsttätige Influenzmaschinen verwandeln kann, wenn man nämlich die isolierten Verteiler sich selbst überläßt (in leaving the inductors to themselves) und die Stromentnahme an der Neutralisationsvorrichtung vornimmt.

---

1) A. WEINHOLD, Physikalische Demonstrationen, 4. Aufl., Leipzig 1905, p. 675.

2) Der THOMSONsche Wasserduplikator erregt sich im allgemeinen nicht von selbst. Er soll es jedoch tun, wenn man nach WEINHOLD (l. c. p. 676) „nur das Wasser richtig fließen läßt". Damit sich die Maschine in einer bestimmten Richtung erregt, muß man nach SCHMAUSS (Ztschr. f. phys. u. chem. Unters. **15**. 86. 1902) die Wassertröpfchen in dem einen Auffanggefäß auf eine Metallplatte, in dem anderen auf eine Schellackplatte fallen lassen. Das Auffanggefäß mit dem Schellack, bzw. dem Paraffin, wird durch die zerstäubenden negativen Tröpfchen negativ, das mit der Metallplatte durch die zerstäubenden positiven Tröpfchen positiv aufgeladen. Etwas anders ist die Anordnung von LUTZ (Ztschr. f. phys. u. chem. Unt. **20**. 234. 1907). Er findet, daß sich Wasser beim Reiben an Paraffin stets positiv ladet und läßt deshalb innerhalb des einen Verteilergefäßes das Wasser auf einen Paraffinring fallen, so daß es mit positiver Ladung austritt.

3) Statt der Bezeichnung Influenzmaschine finden wir in der Literatur die Bezeichnungen Elektromaschine (POGGENDORFF, Pogg. Ann. **141**. 161. 1870), Elektrophormaschine (RIESS, Pogg. Ann. **140**. 276. 1870) und Influenzmotor (TÖPLER, Pogg. Ann. **125**. 469. 1865).



Schaltet man hier in den Verbindungsdraht der Federn CD (Figur 16) zwei anfänglich sich einander berührende Metallkugeln ein, so wird einige Zeit nach der Erregung ein konstanter Funkenstrom zwischen den Kugeln übergehen, während sich die Verteiler zu einem bestimmten Grenzpotential aufladen und so den Vorgang des Stromüberganges aufrecht erhalten.

Die Influenzmaschinen können wir in drei Gruppen einteilen: solche, bei denen die maßgebenden Teile (Erreger, Empfänger, Übertrager) wie bei den alten Multiplikatoren aus Metall bestehen und bei denen das benutzte Dielektrikum mehr oder weniger eine nebensächliche Rolle spielt, und solche, bei denen die maßgebenden Teile selbst Dielektrika oder Halbleiter sind. Bei einer dritten Gruppe sind beide Prinzipien vereint; es gehören dahin die heute hauptsächlich benutzten Influenzmaschinen. Die Erklärung der Wirksamkeit der Maschinen der ersten Gruppe bietet im allgemeinen keine Schwierigkeiten; dagegen sind die Ansichten der Wirksamkeit des Dielektrikums bei den Maschinen der zweiten und dritten Gruppe heutzutage noch in manchen Punkten auseinandergehend.

Zur historischen Entwickelung der Influenzmaschinen bemerken wir, daß die beiden Grundtypen fast gleichzeitig und unabhängig voneinander von TÖPLER[1]) und HOLTZ[2]) im Jahre 1865 entdeckt sind.

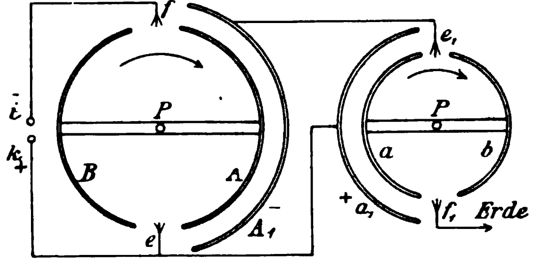
Namentlich die HOLTZsche Maschine machte wegen ihrer großen Leistungsfähigkeit überall bedeutendes Aufsehen. HOLTZ selbst und viele andere Forscher und Mechaniker haben sich deshalb namentlich in den auf die Entdeckung folgenden zehn Jahren mit Veränderungen der Maschine beschäftigt. Ob diese Veränderungen wirklich Verbesserungen waren, dürfte wohl bezweifelt werden, da man bei allen neueren Konstruktionen HOLZscher Maschinen fast stets wieder auf die (nur wenig geänderte) Originalkonstruktion zurückgekommen ist.

Über die gemachten Erfahrungen liegt in der Literatur ein außerordentliches umfangreiches Material vor. Es hat dies jedoch mehr technisches Interesse, und wir können uns, dem Zwecke dieses Handbuches entsprechend, nicht auf diese Einzelheiten einlassen und müssen auf die Originalarbeiten verweisen.

TÖPLER hat bei seinen späteren Modellen sein Prinzip mit dem HOLTZschen vereint und recht wirkungsfähige Maschinen gebaut. Wir wollen aber zunächst seine zuerst gebaute Maschine betrachten.

7. Erste Maschine nach Töpler.

Wir wollen das Prinzip des sog. Influenzmotors, der ersten TÖPLERschen Maschine, an einer schematischen Zeichnung klar machen. In diesem Schema, das, wie erwähnt, zuerst von BERTIN angewandt ist, wird die drehbare Scheibe durch einen Kreis dargestellt und die vor (über) der Vorderfläche der Scheibe befindlichen Teile innerhalb, die dahinter (darunter) befindlichen Teile außerhalb der Kreisperipherie angedeutet.



Figur 23.

Wir betrachten zunächst den linken Teil der Figur 23. A_1 ist die metallene Erregerplatte, A und B die metallenen Übertrager, die am Rande einer um P drehbaren Glasscheibe befestigt sind. e und f sind zwei feine Metallbürsten, die mit der Funkenstrecke ik in leitender Verbindung stehen.

[1]) A. TÖPLER, Pogg. Ann. **125**. 469—496. 1865, „Über die Erzeugung einer eigentümlichen Art von intensiven elektrischen Strömen vermittelst eines Influenz-Elektromotors."

[2]) W. HOLTZ, Pogg. Ann. **126**. 157—171. 1865, „Über eine neue Elektrisiermaschine."

Wir wollen annehmen, daß A_1 eine schwache negative Ladung erhält. Befindet sich B in der aus Figur 23 zu ersehenden Stellung, so kommt es bei einer Drehung in dem angedeuteten Sinne in Berührung mit der Bürste f und dann unter Einfluß der influenzierenden Wirkung von A_1, so daß seine gleichnamige Influenzelektrizität, d. h. die negative, über f nach i abfließt. B befindet sich jetzt in der Stellung von A der Figur 23 und ist positiv geladen; wird B noch weiter gedreht, so kommt es mit der Bürste e in Verbindung und gibt seine positive Ladung, wenigstens zum größten Teil, an k über e ab. Der ganze Vorgang würde sich bei weiterer Drehung von B wiederholen, und auf diese Weise ki höher und höher aufgeladen werden. Der Übertrager B wirkt in derselben Weise, wird also nur eine schnellere Aufladung von ki ermöglichen.

Auf sehr hohe Werte der Ladung kommt man auf diese Weise nicht. Man kann wohl einige Zeit der Funkenstrecke kleine Fünkchen bis zu 0,5, bei besonders guter Dimensionierung bis zu 1,5 cm entziehen oder die über e und f abgegebene Elektrizitätsmenge anderswie verwerten; bald wird jedoch das Spiel der Maschine aufhören. Denn es wird die gesamte Influenzelektrizität im Kreise $ekif$ aufgebraucht und keine neu entstehende Elektrizität zur Nach- bzw. Aufladung von A_1 benutzt. A_1 verliert sogar allmählich seine ganze Ladung durch Spitzenwirkung und Oberflächenleitfähigkeit der isolierenden Stützen und wird damit unwirksam.

Man kann diesen Übelstand durch eine symmetrische Anordnung vermeiden, wenn man ein ähnliches System auf derselben Achse sich drehen läßt und einen zweiten Verteiler a_1 anbringt, der durch einen Teil der im ersten System entstehenden Influenzelektrizität im entgegengesetzten Sinne aufgeladen wird, als der erste Verteiler A_1.

Wir wollen jetzt also auch den rechten Teil der Figur 18 mit betrachten. a_1 ist der Verteiler, a und b die Übertrager, e_1 und f_1 feine Metallbürsten. a_1 steht mit e, A_1 mit e_1 in metallischer Verbindung, f_1 ist zur Erde abgeleitet. Die beiden die Übertrager haltenden Glasplatten sind auf derselben Achse p angeordnet, so daß A und a einen Winkel von 180^0 miteinander bilden.

Das Spiel der Maschine geht jetzt folgendermaßen vor sich. Ist der Verteiler A_1 mit einer kleinen Menge negativer Elektrizität versehen, so wird bei einer Rotation positive Elektrizität von A über e auf a_1 übergeführt. Von den an a_1 vorbeirotierenden Übertragern a und b wird deshalb negative Elektrizität über e_1 auf A_1 abgegeben, so daß die negative Spannung auf A_1 wächst. A_1 kann jetzt stärker influenzierend auf den rotierenden Sektor der oberen Scheibe einwirken, so daß diese größere positive Elektrizitätsmengen an a_1 abgeben, a_1 den Sektor a stärker influenzieren und a wieder größere negative Elektrizitätsmengen nach A_1 bringen kann. Auf diese Weise wird sich die Spannung auf A_1 rasch bis auf einen sehr ansehnlichen Maximalwert steigern, welcher durch die unvermeidlichen Verluste bestimmt ist.

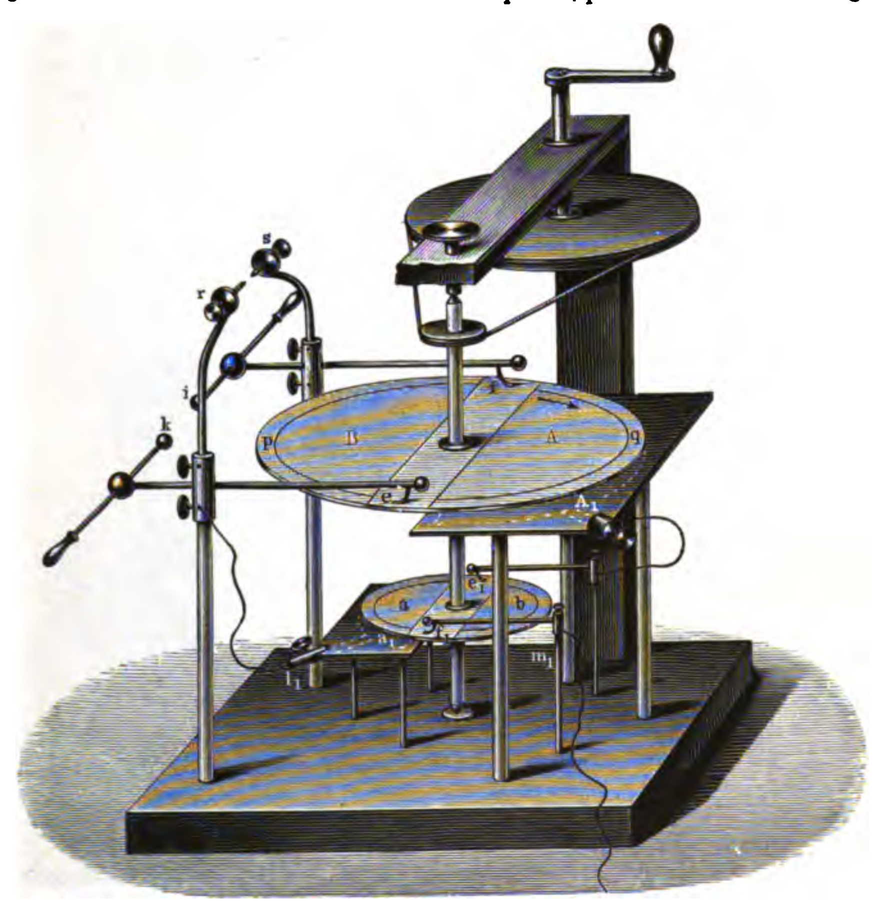
Die wirkliche Ausführung der Maschine ist aus folgender Figur 24 zu erkennen.

Die horizontale Glasscheibe AB von 30 cm Durchmesser ist möglichst senkrecht auf einer Achse befestigt und kann durch einen Schnurlauf in sehr rasche Rotation von 15—18 Umdrehungen in der Sekunde versetzt werden. Die Glasscheibe trägt auf ihrer Unterseite zwei Stanniolbelegungen in Form zweier großer Kreissegmente, welche durch einen etwa 5 cm breiten nicht belegten Streifen voneinander isoliert sind. Auf der oberen Seite ist die Scheibe gerade über den Kreissegmenten mit zwei halbringförmigen Streifen p und q belegt, die mit den entsprechenden Segmenten durch einen über den Rand greifenden Stanniolstreifen verbunden sind. Zwei isoliert auf Glasfüßen aufgestellte Konduktoren tragen an den Enden äußerst zarte Federn e und f, welche bei der Drehung auf dem

Rande der Scheibe schleifen. Diese Leitersysteme sind mit der verstellbaren Funkenstrecke *ki* und den ebenfalls verstellbaren Spitzen *rs* verbunden.

Unterhalb der beweglichen Scheibe *AB* ruht auf drei Glasfüßen die auf ihrer Unterseite mit Stanniol bedeckte Glasscheibe A_1.

Die ganze Vorrichtung ist mit denselben Verhältnissen nur in verkleinertem Maßstab unten wiederholt[1]), jedoch um 180° gedreht. Die kleine Scheibe *ab* (22 cm Durchmesser) rotiert mit *AB* auf derselben Achse; a_1 ist eine zweite ruhende unten mit Stanniol beklebte und isoliert aufgestellte Platte. Die Konduktoren tragen in ähnlicher Weise die Kontaktfedern e_1 und f_1, wie oben. Die Belegung



Figur 24.

der oberen feststehenden Scheibe A_1 ist mit der Kontaktfeder e_1 und die Belegung der unteren feststehenden Scheibe a_1 mit der Kontaktfeder *e* verbunden. f_1 ist über m_1 geerdet.

Töpler konnte feststellen, daß seine Maschine selbsterregend ist. Diese Selbsterregung kommt höchstwahrscheinlich durch die aufeinander schleifenden Metallteile und dadurch entstehende kleine Potentialdifferenzen zustande. Natürlich können auch durch Reibungsprozesse an den Achsen des Apparates Ladungen influenziert werden.

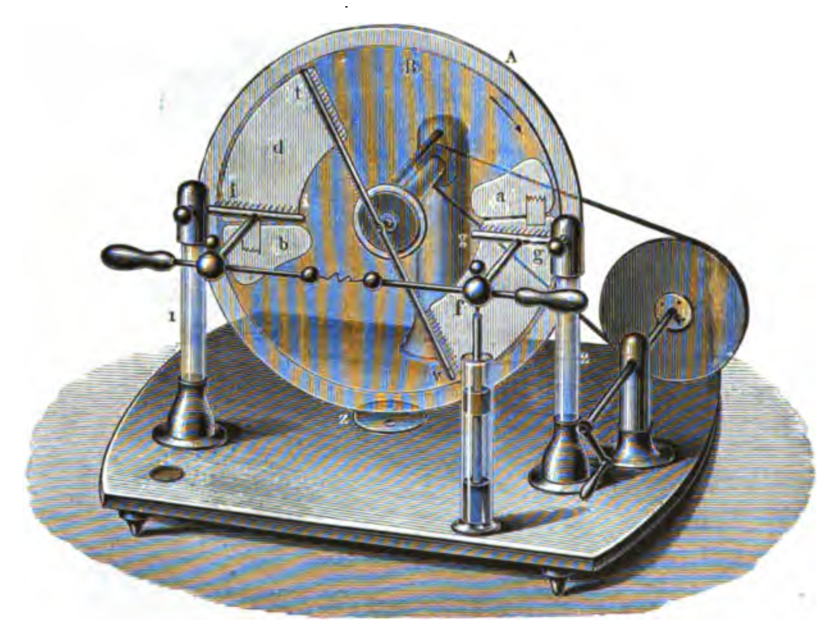
---

[1]) Daß für das zweite System ein anderer Maßstab gewählt wird, ist für das Ingangkommen des Apparates nicht von Bedeutung. Töpler hat später bei ähnlichen Konstruktionen völlig identische Systeme benutzt.

8. Holtzsche Maschine erster Art.

Wir wenden uns jetzt zu der Beschreibung der sog. HOLTZschen Maschine erster Art, deren Prinzip kurz nach Erscheinen der TÖPLERschen Arbeit veröffentlicht ist. Wir halten uns möglichst an HOLTZ eigene Worte, geben aber nicht die Beschreibung der Originalkonstruktion wieder, sondern die eines später ausgeführten Modells, das bis auf einige Verbesserungen im wesentlichen mit dem Original übereinstimmt.[1])

Eine dünne beiderseitig lackierte Glasscheibe *B* (Figur 25) wird durch eine Ebonitfassung auf dem einen Ende einer horizontalen Stahlwelle festgehalten und kann mit dieser zusammen durch einen Schnurlauf in schnelle Umdrehung versetzt werden. Eine andere, ebenfalls runde etwas größere Scheibe *A*, die aus



Figur 25.

recht geradem Fensterglas bestehen kann, ist in der Mitte zum Durchlassen der Achse von einem genügend großen Loch durchbohrt, und ist der ersten parallel in etwa 3 mm Entfernung an einem besonderen (in der Figur 25 nicht gezeichneten) Ebonitgestell so befestigt, daß ihre Entfernung von der beweglichen Platte etwas verändert werden kann.

Diese feststehende Scheibe ist mit zwei eigentümlichen Ausschnitten *a* und *b* versehen und auf der Rückseite mit zwei Papierbelegungen *d* und *f* beklebt, von denen die einen wie die anderen genau um eine halbe Umdrehung voneinander entfernt sind, und zwar so, daß jedesmal ein Ausschnitt unmittelbar einer Belegung vorangeht. Die Form der Ausschnitte ist am besten aus der Figur 25 zu erkennen. Die Papierbelegungen haben dieselbe Breite wie die Ausschnitte und umfassen einen Zentriwinkel von ca. 60°. Von ihren den Ausschnitten zugekehrten Enden ragen ein oder mehrere zugespitzte Stückchen Kartonpapier bis ungefähr in die Mitte der Ausschnitte hinein. — Vor der drehbaren Scheibe,

[1]) Dieses Modell ist auf Wunsch des damals erkrankten HOLTZ von POGGENDORFF, Pogg. Ann. **136**. 171. 1869 abgebildet und beschrieben.

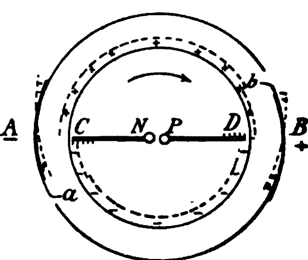
gerade gegenüber den Belegungen der feststehenden Scheibe werden die beiden Spitzenkämme *ii* und *gg* in horizontaler Lage durch die sorgfältig lackierten Glasfüße 1 und 2 gehalten. Sie bestehen aus zwei an den Enden abgerundeten Metallröhren und wenden eine Reihe feiner etwa 3 mm langer Spitzen der Glasfläche zu.

Nach rückwärts stehen sie mit einer verstellbaren Funkenstrecke in Verbindung. Die Zuführungsdrähte zu diesen können eventuell mit den inneren Belegungen zweier Leidener Flaschen in Berührung gebracht werden, deren äußere Belegungen untereinander verbunden sind (in der Figur 25 ist bloß die rechtsstehende gezeichnet).

Um das Spiel der Maschine gut zu übersehen, bedienen wir uns wieder der Bertinschen Darstellung, die in Figur 26 durchgeführt ist.

Die drehbare Scheibe ist als innerer, die feststehende als äußerer Kreis gezeichnet. Die Papierbelegungen der feststehenden Scheibe, d. h. die Verteiler, sind durch die Kreisabschnitte *A* und *B* und ihre Spitzen durch *a* und *b* angedeutet. Die Spitzenkämme *C* und *D* sind als vor der drehbaren Scheibe befindlich anzusehen.[1]) Sie sind mit der veränderlichen Funkenstrecke *NP* verbunden.

Wir denken uns vor die drehbare Scheibe gestellt und bezeichnen die uns zugewandte Seite als Vorderfläche, die der festen Scheibe zugewandte Seite als Hinterfläche.



Figur 26.

Die Maschine wird bloß dann in Tätigkeit kommen, wenn einer der Verteiler auf ein so hohes Potential aufgeladen ist, daß Spitzenwirkung eintreten kann. Am einfachsten gelingt eine negative Ladung durch Berührung mit einer an Wolle geriebenen Siegellack- oder Ebonitstange. Wir wollen annehmen, daß wir auf diese Weise die eine Papierbelegung *A* negativ aufgeladen haben. *A* wirkt dann als negativer Verteiler auf den Konduktor *CN* ein, d. h. *C* wird positiv und *N* negativ. Die positive Influenzelektrizität strömt durch die Spitzen auf die Vorderfläche der beweglichen Scheibe und wird, an dieser fest haftend, mit hinweggeführt. Die negative Influenzelektrizität begibt sich nach *N*, und, da man anfänglich zur besseren Erregung der Maschine *N* und *P* in Berührung gebracht hat, über *P* nach *D*, strömt hier auf die Oberfläche der beweglichen Scheibe über und wird ebenfalls im Sinne des gezeichneten Pfeiles mitgenommen.

Kommt jetzt der positiv geladene Teil der Scheibe an die Spitze *b* heran, so strömt unter der verteilenden Wirkung der positiv geladenen Vorderfläche und der durch Polarisation positiven Hinterfläche die negative Influenzelektrizität der Spitze auf die Hinterfläche und ladet diese negativ auf, während die positive Influenzelektrizität sich über der Belegung *B* ausbreitet. Beim Weitergehen gelangt die auf ihrer Vorderseite positiv und auf ihrer Rückseite negativ geladene Scheibe in den Raum zwischen dem Spitzenkamm *D* und dem positiv geladenen Verteiler *B*. Scheibe und Verteiler wirken beide im gleichen Sinn verteilend auf den Spitzenkamm *D* ein, so daß durch das Ausströmen der negativen Elektrizität aus den Spitzen die positive Ladung der Vorderseite in eine gleich große negative verwandelt wird. Die dabei gleichzeitig entstehende positive Influenzelektrizität fließt über *D*, *P*, *N* und *C* auf die Oberfläche der Scheibe bei *A*.

Bei weiterer Drehung gelangt die vorderseitig negativ geladene und auf der Rückseite durch die polarisierende Wirkung der Ladung ebenfalls negative Scheibe an die Spitze *a*, aus der positive Influenzelektrizität ausströmt und die negative

[1]) Wir haben die Spitzen in den schematischen Figuren stets entgegen der Drehrichtung gezeichnet. Wenn diese Anordnung auch in Wirklichkeit meistens nicht angewandt wird, so ist sie doch ganz vorteilhaft (vgl. später Töpler, p. 49, Fig. 30).

Ladung auf der Hinterfläche in eine positive umkehrt. *A* hat sich unterdessen stärker negativ aufgeladen und wird in ganz ähnlicher Weise wie *B* gegenüber *D* ein Ausströmen positiver Influenzelektrizität aus *C* unter Mitwirkung der polarisierten Scheibe auf die Vorderfläche dieser veranlassen. Jetzt wiederholt sich bei weiteren Umdrehungen der Maschine das Spiel: die Belegungen *A* und *B* laden sich höher und höher auf, so daß man schließlich die Kugeln *N* und *P* einige Zentimeter auseinander ziehen und die auf den Konduktoren entstehenden Elektrizitätsmengen sich durch einen Funkenstrom ausgleichen lassen kann. Man könnte auch zwischen *NP* GEISSLERsche Röhren oder andere Apparate einschalten und auf diese Weise bestimmte elektrische Versuche ausführen.

Die influenzierende Wirkung der herankommenden Scheibe auf die Spitzen und Kämme erstreckt sich auf eine ziemliche Entfernung der influenzierenden von den influenzierten Teilen, und die Umladungen gehen meist schon vor sich, bevor die Scheibe den Spitzen gegenüber steht. Man kann das gut im Dunkeln an einer mit der Spitzenwirkung verbundenen Lichterscheinung beobachten und aus dem verschiedenen Verhalten der positiven und negativen Spitzen die Richtung des Stromes ersehen. An den negativ geladenen Spitzen *b* und dem Kamm *D* erscheinen blaue kleine Lichtpünktchen, während von den positiv geladenen Spitzen *a* und dem Kamm *C* sich weit entgegen der Drehrichtung der Scheibe hin ein blaues Lichtbüschel ausbreitet (Figur 27)[1].



Figur 27.

Zieht man die Kugeln *N* und *P* so weit auseinander, daß das Funkenspiel aufhört, so tritt ein vorübergehendes Versagen der Maschine und dann eine Umkehrung der Polarität oft auch ein vollkommenes Versagen ein. Man muß sich diesen Vorgang wohl so erklären, daß die auf den Konduktoren und den Verteilern befindlichen Elektrizitätsmengen nur bis zu einem gewissen Grenzpotential gebracht werden können. Dabei muß aber, damit der Elektrizitätsübergang in der richtigen Weise erfolgt, der Verteiler *A* ein höheres negatives Grenzpotential besitzen, als der Konduktor *CN*. Denn nur bei einer bestimmten Potentialdifferenz kann ein Spitzenstrom bestehen bleiben. Ist nun das Grenzpotential auf dem Verteiler erreicht, so wird sich der Konduktor *CN* so lange aufladen, bis der Spitzenstrom aussetzt. Dann wird die negativ geladene Glasplatte sich beim Durchgang zwischen dem Verteiler und dem Spitzenkamm nicht mehr umladen können und mit negativer Ladung an *b* herankommen. Diese negative Ladung wird durch die Spitze *b* auf den Verteiler *B* strömen und dessen vorher positive Ladung vermindern oder umkehren. Ein ganz ähnlicher Vorgang wird zu gleicher Zeit an dem anderen Spitzenkamm stattfinden, so daß nach wenigen Umdrehungen ein Versagen der Maschine bzw. ein Umpolarisieren stattfindet.

Befindet sich nach HOLTZ[2]) eine Leidener Flasche im Schließungsbogen, so müssen beide Ströme, wenn die Ladung eine bestimmte Höhe erreicht hat, gleich-

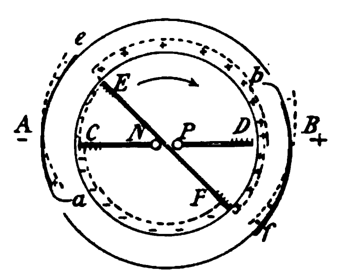
[1]) In Figur 27 ist bei *ii* das Ausströmen von negativer, bei *gg* das von positiver Elektrizität angedeutet. — Andere Polunterscheidungsmerkmale sind z. B. von O. MUND (Wied. Ann. **31.** 138. 1887) angegeben. Er macht darauf aufmerksam, daß bei Funken von $^1/_2$—2 cm Länge am positiven Pol eine weiße helleuchtende Strecke zu erkennen ist. G. LEONHARDT (Wied. Ann. **44.** 786. 1891) nähert seinen Finger der rotierenden Scheibe und kann aus dem knisternden bzw. zischenden, sausenden Geräusch entscheiden, daß die betreffende Scheibenstelle negativ bzw. positiv geladen ist.

[2]) W. HOLTZ, Pogg. Ann. **126.** 157. 1865; vgl. auch F. ROSSETTI, N. Cim. (2) **11.** 5. 1874.

zeitig verschwinden. Dann sinkt, wie wir das eben erklärt haben, die Dichtigkeit auf den Verteilern, ein Teil der Flaschenladung geht über auf die sich drehende Scheibe, die Ladung der Verteiler wechselt ihr Vorzeichen und die Maschine wirkt jetzt im entgegengesetzten Sinn. Die Flasche aber muß sich auf diese Weise in regelmäßigen Perioden entladen und wieder aufladen.

Dieser Übelstand des Polwechsels läßt sich durch Anbringung eines Querkonduktors (Hilfskonduktor) vermeiden.[1] Ein solcher Querkonduktor ist bereits in Figur 25 eingezeichnet. Er besteht aus einer vor der Vorderfläche der drehbaren Scheibe parallel dazu befindlichen Messingstange vt, die an der Achse der drehbaren Scheibe befestigt ist und um diese gedreht werden kann. An ihren Enden befinden sich zwei gegen die Scheibe gerichtete Spitzenkämme. Außerdem müssen die Papierbelegungen ziemlich groß gewählt werden, weil sie dann größere Elektrizitätsmengen aufnehmen und einen Polwechsel besser verhindern können. In der Figur 25 ist eine solche größere Belegung eingezeichnet.

Wir wollen uns jetzt die Vorgänge wieder an Hand eines BERTINschen Diagrammes klar machen. Die Figur 28 ist gegen Figur 26 nur durch Einzeichnung des Querkonduktors ergänzt. Die Enden der Belegungen A und B sind mit e und f bezeichnet.



Figur 28.

Wird der Verteiler A negativ geladen, so wirkt er auf den Spitzenkamm bei E genau so, wie vorher auf den bei C, als kein Hilfskonduktor benutzt wurde und N und P zusammengeschoben waren. Die Vorderseite der drehbaren Scheibe ladet sich also positiv auf, während die negative Influenzelektrizität nach F abfließt und dort auf die Vorderfläche der drehbaren Scheibe übertritt. Die positive Aufladung vom Verteiler B und dessen verteilende Wirkung auf den Leiter PD wird so lange vor sich gehen, bis sich die auf PD ansammelnde positive Elektrizität mit der auf CN befindlichen negativen durch die Funkenstrecke ausgleicht oder bis das Potential auf PD so hoch geworden ist, daß die verteilende Wirkung der positiven Belegung nicht mehr genügt, um einen Übergang positiver Elektrizität von der Scheibe auf PD stattfinden zu lassen. Die Scheibe geht jetzt mit positiv geladener Oberfläche weiter und kommt an den Spitzenkamm F heran, gibt dort ihre positive Ladung ab und ladet sich mit der von E kommenden negativen Elektrizität auf. Durch den Querkonduktor wird also verhindert, daß die Scheibe mit positiver Ladung an a herankommt und eine Umladung von A verursacht.

Beim regelrechten Gang der Maschine wirken die geladenen Leiter CN und PD der verteilenden Wirkung der Belegungen A und B, mit denen sie gleichnamig geladen sind, entgegen und drücken deshalb die auf die Scheibe überströmende Ladung herab. Das macht aber für die Wirkungsweise der Maschine nicht viel aus, da ja eine erhöhte Influenzwirkung an den miteinander verbundenen Kämmen E und F stattfindet und die Scheiben genau so aufladet, wie bei der Anordnung ohne Konduktor, wenn die Entladungsfunkenstrecke zusammengeschoben war.

Überhaupt hat man feststellen können, daß durch einen Querkonduktor die zwischen den Kugeln N und P erreichbare Potentialdifferenz erhöht wird. So wurde z. B. in einem bestimmten Fall von RIESS[2] gefunden, daß die Funken-

[1]) HOLTZ (Pogg. Ann. **127**. 323. 1865) hat zuerst die Anwendung eines oder zweier diametraler Hilfskämme empfohlen. In der hier beschriebenen Form wurde der Hilfskonduktor zuerst von POGGENDORFF (Berl. Monatsber. Febr. 1867) benutzt.

[2]) P. TH. RIESS, Berl. Monatsber. 1870, p. 1; Pogg. Ann. **136**. 171. 1869.



länge 7 cm ohne Querkonduktor und 16 cm mit Querkonduktor und vergrößerten Belegungen betrug. Auf die Stärke eines konstant von P nach N durch GEISSLERsche Röhren fließenden Stromes scheint der Querkonduktor wenig Einfluß zu haben und wird in solchen Fällen besser gar nicht benutzt.

An der ursprünglichen Form der HOLTZschen Maschine, wie sie, bis auf ganz geringfügige Änderungen, in Figur 25 abgebildet ist, sind von HOLTZ selbst und anderen Forschern, namentlich von POGGENDORFF und RIESS, manche Änderungen vorgeschlagen worden; auch hat man sich viel mit der besonderen Wirkungsweise der einzelnen Teile, über die man sich manchmal nicht ganz klar sein konnte, beschäftigt. Man ist hier meist ganz empirisch vorgegangen, hat die Form der betreffenden Stücke geändert und dann Vergleichsmessungen durchgeführt. Viel ist mit diesen Versuchen eigentlich nicht erreicht worden, da sich herausstellte, daß die von HOLTZ gegebenen Anordnungen gewöhnlich am wirksamsten waren. An seine vielen in dieser Richtung geführten Versuche knüpft HOLTZ[1]) einige allgemeine Bemerkungen. Für eine bestimmte Konstruktion wächst im allgemeinen die Schlagweite mit dem Scheibendurchmesser, die Elektrizitätsmenge aber in etwas geringerem Grade. Mit der Zahl der „Elemente" nimmt die Elektrizitätsmenge zu, während die Schlagweite im selben Maße abnimmt. Dabei versteht HOLTZ unter einem „Element" die Vereinigung von Belegung, Öffnung und Spitzenkamm. Er hat Maschinen mit mehr als zwei Elementen gebaut, ist jedoch später bei seinen Maschinen mit den größeren Papierbelegungen wieder davon abgekommen, weil hier die Teile der einzelnen Elemente zu nahe aneinander gerückt wären und sich gegenseitig beeinflußt hätten.

Man hat sich z. B. gefragt, warum gerade ein Körper mittlerer Leitfähigkeit, wie Papier, als Verteiler genommen ist. Da zeigte sich, daß schlechtere Leiter einen Elektrizitätsübergang von den Aufsaugespitzen zu der eigentlichen Belegung überhaupt verhindern, und daß gute Leiter, z. B. Metallfolie, als Verteiler zu schnell durch die Spitzen ihre Elektrizität auf die Platten strömen lassen, diese dabei ungleichmäßig aufladen und sich selbst sehr leicht entladen, so daß die Wirkung der Maschine vermindert wird. Auch über die an den Verteilern sitzenden Papierspitzen ist mancherlei berichtet worden, ob eine einzelne oder mehrere nebeneinander liegende Spitzen vorteilhafter sind, ob man die Spitzen möglichst spitz oder abgestumpf, ob aus Metall oder Papier wählen soll.[2])

Auch über die Form der feststehenden Scheibe und der darin befindlichen Öffnung sind manche Versuche gemacht.[3]) Bei schmalen Schlitzen statt der von HOLTZ angegebenen Fenster wirkte die Maschine schwächer, vielleicht, weil der durch die Entladung erzeugte Ozon oder die Untersalpetersäure nicht abfließen konnte.[4]) Wurde gar keine feststehende Scheibe genommen, sondern die Belegungen nur auf schmale Glasstreifen geklebt[5]), so fand ein leichtes Versagen der Maschine statt. Es rührt dies wahrscheinlich daher, daß die Elektrizität der beweglichen Scheibe sich in die Luft zerstreut. Denn durch die Ladung der drehbaren Scheibe wird die feststehende Scheibe an den einzelnen Stellen so

---

[1]) W. HOLTZ, Pogg. Ann. **127**. 320. 1866.

[2]) POGGENDORFF, Berl. Monatsber. 1869; Pogg. Ann. **139**. 158. 1870.

[3]) Bei der ersten HOLTZschen Maschine war die Glasscheibe nur mit Einschnitten von 10 cm Länge in radialer und etwa 5 cm Breite in tangentialer Richtung versehen. Die Papierbelegungen waren ziemlich schmal gewählt. So bei einer festen Scheibe von 45 cm Durchmesser 10 cm lang, außen 5 cm und innen 2,5 cm breit. Von einigen Forschern sind die Ausschnitte überhaupt ganz weggelassen. So bringt BOUCHOTTE (C. R. **70**. 249. 1870) eine auf der Vorderseite der rückwärtigen Scheibe befestigte Spitze in leitende Verbindung um den Rand der Scheibe herum mit der auf der Rückseite befindlichen Belegung. LOMMEL (Wied. Ann. **25**. 678. 1885) stellt vermittelst einer geeigneten Metallverbindung sogar die Spitzen der Belegungen vor die vordere Scheibe.

[4]) Vgl. HEMPEL, C. R. **62**. 58. 1866.

[5]) RIESS, Abh. 2, p. 45.



polarisiert, daß sich die verschiedenartigen Elektrizitäten gegenseitig anziehen und dadurch eine Entladung der Elektrizität in die umgebende Luft verhindern.

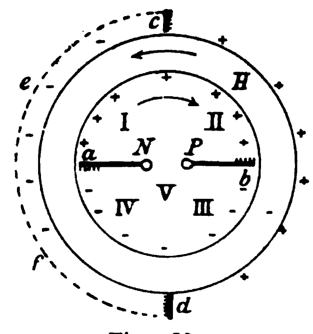
Außerdem sind noch manche Behandlungsvorschriften der einzelnen Teile gegeben worden, damit beim Gebrauch der Maschine möglichst die volle Wirkung erreicht und einem Versagen vorgebeugt wird. So schlägt HOLTZ bereits in seiner ersten Arbeit vor, den beiden Scheiben durch einen Überzug von Schellack eine bessere Isolationsfähigkeit zu geben. Freilich wird die Isolationsfähigkeit der Scheiben, namentlich die der drehbaren, nach 3- bis 4stündiger unausgesetzter Tätigkeit sehr herabgesetzt, da sich ein feiner Staub auf die Oberflächen auflegt, der aus Kohlenstoff zu bestehen und durch Zersetzung des Harzes gebildet zu sein scheint. Dadurch nimmt die Wirksamkeit der Maschine merklich ab; man muß deshalb die Scheibe herausnehmen, und mittelst eines angefeuchteten Lappens den Staub entfernen. Von Zeit zu Zeit empfiehlt sich auch ein neuer Überzug aus Schellack. Man entfernt den Schellack durch Abschaben, am besten nach Einlegen der Scheibe in Wasser während 1—2 Tagen. Als Lack zum Überziehen wird von BORCHARDT[1]) eine Mischung aus 60 Gewichtsteilen Alkohol, 40 Gewichtsteilen Schellack und 6 Gewichtsteilen venetianischen Terpentins angegeben.

Von anderer Seite wird das Lackieren eines gut isolierenden Glases als nicht nötig und nicht zweckmäßig angesehen.[2])

Von großem Einfluß auf die Leistungsfähigkeit einer HOLTZschen Maschine ist Trockenheit der umgebenden Luft. Man bringt die Maschine in einen geschlossenen Glaskasten, der entweder mit Phosphorsäurepentoxyd oder durch eine Heizvorrichtung trocken gehalten wird. Oft genügt es auch, die während des Gebrauchs unbedeckte Maschine durch ein paar Glühlampen anzuheizen. Um das Ozon und die salpetrige Säure zu entfernen, soll man, wie WIEDEMANN[3]) vorschlägt, unter den Glaskasten Schalen mit Leinöl setzen (nicht Terpentinöl, wodurch die Lackschichten erweicht werden).

9. Die Holtzsche Maschine zweiter Art.

Außer der Maschine mit belegter feststehender Scheibe hat HOLTZ[4]) noch eine zweite Art von Influenzmaschinen gebaut, bei der die Belegungen gänzlich vermieden sind. Es sind dies die sog. „Elektromaschinen zweiter Art". Bei ihnen rotieren zwei unbelegte, einander parallele, gleich große Glasscheiben auf derselben Achse mit gleicher Geschwindigkeit gegeneinander. Eine Stromabnahme wird durch geeignet gestellte Spitzenkämme bewirkt.[5])



Figur 29.

Wir wollen uns die Wirkungs- und Erregungsweise der Maschine wieder an einer schematischen Zeichnung klar machen. Die beiden Scheiben sind in Figur 29 als Kreise gezeichnet, und zwar die vordere (obere) V innerhalb der hinteren (unteren) H. Es sind zwei Paare diametral einander gegenüberstehender Spitzenkämme $a\,b$ und $c\,d$ vorhanden, von denen $a\,b$ seine Spitzen der Oberfläche der vorderen Scheibe, $c\,d$ seine Spitzen der Rückseite der hinteren

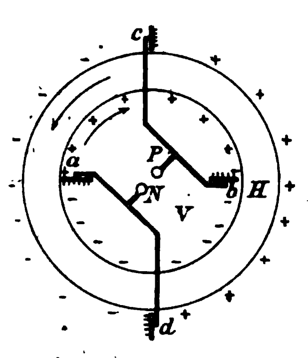
---

[1]) BORCHARDT, Zentralbl. f. Opt. u. Mech. **4**. 53. 1883; Beibl. **7**. 300. 1883.
[2]) Siehe MARANGONI, Riv. scient. industr. **14**. 37. 1882; Beibl. **6**. 386. 1882.
[3]) E. WIEDEMANNs Elektrizitätslehre, l. c., p. 947.
[4]) W. HOLTZ, Pogg. Ann. **130**. 128. 1867.
[5]) Die hier angegebenen Schaltungen rühren von POGGENDORFF her (Berl. Monatsber., 1872, p. 317; Pogg. Ann. **150**. 1. 1874; auch RIESS, Berl. Ber. 1867, p. 194; Pogg. Ann. **131**. 226. 1867; Abh. **2**. 33). — Untersuchungen bei einer ruhenden und einer drehenden Scheibe siehe POGGENDORFF, Berl. Monatsber. 1874, Jan. 1875, p. 53; Pogg. Ann. **153**. 80. 1874.

Scheibe zukehrt. Die beiden Kammpaare stehen um 90° auseinander. Die Kämme *a b* der vorderen Scheibe sind an eine verstellbare Funkenstrecke *NP* angeschlossen, während die Kämme *c d* direkt metallisch durch den Draht *ef* unter sich verbunden sind.

Wir denken uns hinter die sich drehenden Scheiben gegenüber dem Kamm *a* eine geriebene Ebonitstange gebracht. Dann wirkt die Ebonitstange verteilend durch die beiden Glasscheiben hindurch auf den Leiter *aN*: es strömt positive Influenzelektrizität durch den Spitzenkamm *a* auf die Vorderseite der vorderen Scheibe *V* aus, während die negative Influenzelektrizität über die vorläufig zusammengeschobenen Kugeln *NP* der Funkenstrecke sich über den Kamm *b* auf die rechte Seite derselben Fläche begibt.

Bei Drehung der Scheiben kommen die elektrischen Stellen von *V* vor die Kämme *c* und *d* und veranlassen diese zu einem Ausströmen negativer bzw. positiver Influenzelektrizität auf die Hinterfläche der rückwärtigen Scheibe *H*, während sich die der Vorderfläche von *V* gleichnamigen Influenzelektrizitäten durch den Draht *ef* ausgleichen. Jetzt gelangen die negativ und positiv geladenen Stellen der Scheibe *H* vor die Kämme *a* und *b* und bewirken ein verstärktes Ausströmen positiver und negativer Elektrizität auf die Vorderfläche von *V*.



Figur 30.

Da die Maschine von jetzt an ihre Aufladung selbsttätig weiter und weiter verstärkt, kann man die geriebene Ebonitstange wegnehmen und durch Auseinanderziehen der Kugeln *NP* ein Überspringen von Funken bewirken oder die Verbindung mit irgendeinem Apparat herstellen.

Unter dem Einfluß der wahren Oberflächenladung ihrer Außenflächen polarisieren sich die Scheiben selbst und laden sich auf den Innenflächen mit gleichnamiger freier Elektrizität auf.

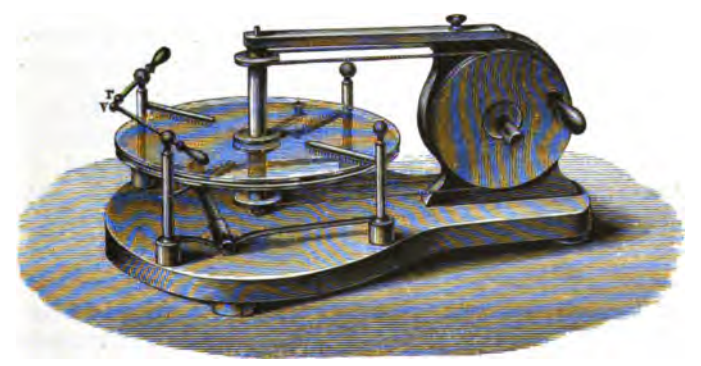
Und zwar sind in den Quadranten I und III die Oberflächen ungleichnamig, in den Quadranten II und IV gleichnamig geladen. Lassen wir die Maschine im Dunkeln wirken, so können wir an den Leuchterscheinungen erkennen, wie aus den Rändern der gleichnamig geladenen Quadranten die gleichnamige Elektrizität ausstrahlt und wie sie — das gilt vor allem für die positive Elektrizität — „unter starkem Ozongeruch radialiter in zollangen Strahlen gleichsam nördlichtartig hervorbricht in solcher Fülle, daß man Flaschen von beträchtlicher Größe dauernd laden kann" (POGGENDORFF). Zwischen den ungleichnamig geladenen Quadranten sieht man, wenn die Scheiben sehr rein und trocken sind, eine Unzahl kleiner Funken glitzern, namentlich den Kämmen eines Querkonduktors gegenüber, den man zur Erhöhung der Wirkung symmetrisch zu den vier Kämmen vor den Quadranten I und III anbringt.

Bei der eben besprochenen Anordnung ladet sich bei einer Umkehrung der Drehrichtung der Scheiben die Vorderfläche der vorderen Fläche um; d. h. die vorher positiv elektrischen Teile der Glasfläche werden negativ, und umgekehrt, die negativen positiv. Auf die Richtung des Stromes durch *aNPb* hat das keinen Einfluß, wohl aber auf die des Stromes durch *cefd*. Die Wirkungsweise der Maschine wird übrigens dadurch nicht berührt, da der Strom *cefd* doch nicht ausgenutzt wird. Nach POGGENDORFF (l. c.) kann man die auf diese Weise verlorene Elektrizität gewinnen, wenn man, bei ungeänderter Drehrichtung der Scheiben, die negativen Kämme *a* und *d* und die positiven Kämme *b* und *c* untereinander durch starke Drahtbügel verbindet und zwischen die beiden verbundenen Paare eine Funkenstrecke *NP* (Figur 30) einschaltet. Es wird dann ein positiver Strom in der Richtung *PN* zustande kommen. Dreht man aber

die Scheiben in entgegengesetgter Richtung, so erlischt der Strom: die Kämme *a* und *b* behalten ihre bisherige negative und positive Ladung bei, während *c* und *d* ihre bisherige positive und negative Ladung umdrehen. Es ist dann jedesmal ein negativer und positiver Kamm verbunden, so daß bei der Symmetrie der Anordnung Kompensation der verschiedenartigen Elektrizitätsmengen stattfinden muß.

Durch Einschalten eines Querkonduktors vor den Quadranten I und III wird eine Erhöhung der Funkenschlagweite erreicht, nicht aber eine Erhöhung der Stromstärke. Die Verhältnisse liegen ganz ähnlich wie bei den Querkonduktoren der HOLTZschen Maschine erster Art, so daß es keinen Zweck hat, hier noch einmal näher auf die Bedeutung des Querkonduktors einzugehen.

Man kann die Kämme auch in etwas anderer Weise untereinander verbinden. HOLTZ gibt z. B. in seiner ersten Veröffentlichung über die Maschinen zweiter Art eine Schaltung an, in der noch ein fünfter Kamm benutzt wird, der oberhalb *c* angebracht ist und mit *c* und *b* in metallischem Kontakt steht. „Man sollte meinen, daß der fünfte Kamm eine überflüssige Rolle spiele; aber entfernt man ihn, so wächst die Arbeit, ohne daß man eine merkliche Zunahme der Wirkung spürt. Dies beweist, daß zwar eine neue Elektrizitätsbewegung statthat, deren Ausgleichung aber an anderen Stellen als im Schließungsbogen erfolgt“ (HOLTZ).



Figur 31.

Eine sehr vorteilhafte Schaltung hat MUSÄUS[1]) angegeben. Gegenüber den vor der Vorderseite befindlichen Kämmen *a* und *b* der Figur 29 sind vor der Rückseite ebenfalls Kämme angebracht. Die einander gegenüberstehenden Kämme sind durch ⊏-förmige Metallstücke verbunden. Die beiden unter sich verbundenen Kämme *c* und *d* werden auf einem gemeinsamen drehbaren Querstab befestigt, ebenso zwei weitere vor den Scheiben befindliche Kämme. Die Querkonduktoren werden am besten unter einem Winkel von 45° zu den feststehenden Kämmen in Richtung der Drehbewegung der Scheiben eingestellt. Es sind also zusammen acht Kämme, vier auf der Vorderseite und vier auf der Rückseite, vorhanden.

Benutzt man bei der in Figur 29 angegebenen Schaltung keinen Querkonduktor und zieht die Elektroden *NP* so weit auseinander, daß keine Funken mehr überspringen, so treten eigentümliche Stromumkehrungen ein, deren Periode von der Länge der an die Elektroden angehängten Konduktoren und auch vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft abhängt.

HOLTZ hat anfänglich seine Maschine zweiter Art mit einer feststehenden Achse und zwei auf Hülsen befestigten, horizontalen, sehr dünnen Glasscheiben gebaut (Figur 31). Später hat er den Scheiben ebenfalls eine vertikale Stellung gegeben.[2])

[1]) MUSÄUS, Pogg. Ann. **143**. 285. 1871; **146**. 288. 1872; auch POGGENDORFF, Berl. Monatsber. 1872, p. 817; Pogg. Ann. **150**. 1. 1873.

[2]) Vgl. POGGENDORFF, Pogg. Ann. **136**. 171. 1869. Hier ist eine Abbildung des HOLTZschen Modelles vorhanden; vgl. Anm. 1 auf p. 44.

10. Die neueren Töplerschen Maschinen.

Wie bereits erwähnt wurde, erschien kurz nach Veröffentlichung der TÖPLERschen Arbeit über den Influenzmotor die Arbeit von HOLTZ „Über eine neue Elektrisiermaschine". Die beiden Maschinen sind nach ganz verschiedenen Prinzipien gebaut, da bei dem TÖPLERschen Apparat mit Metall belegte Glasplatten, beim HOLTZschen Apparat lediglich Isolatoren oder Halbleiter zur Multiplikationserhöhung benutzt werden. TÖPLER[1]) stellte sich nun die Aufgabe, „vergleichende Versuche über die Leistungen der Influenzmaschine mit und ohne Metallbelegung" vorzunehmen und baute eine Maschine, in der Glasplattensätze von je acht Platten gleicher Größe und Form, und zwar vier feste und vier bewegliche, abwechselnd eingesetzt werden konnten. Die vier beweglichen Platten waren auf einer Achse befestigt, die in schnelle Umdrehung versetzt werden konnte. Bei dem einen Glasplattensatz waren die beweglichen Scheiben unbelegt, die festen Scheiben auf der der beweglichen Scheibe abgekehrten Fläche mit einer Papierbelegung versehen (HOLTZsches Prinzip). Bei den Scheiben des anderen Glasplattensatzes waren die beweglichen auf der einen Seite mit zwei Stanniolsektoren und die feststehende mit einem gleich großen Sektor beklebt, ganz in der Weise von TÖPLERS ursprünglicher Anordnung.

Seine für die Unterscheidung der Influenzapparate nach beiden Systemen gefundenen charakteristischen Resultate faßt er folgendermaßen zusammen:

1. Apparate mit rotierenden Isolatoren geben kontinuierliche Ströme und bei großen Scheiben hohe Spannung. Ihre Ingangsetzung erfordert möglichst vollkommene Isolation und einmalige, ziemlich kräftige Erregung; in dieser Beziehung ist der Feuchtigkeitsgehalt der Luft nicht ohne Einfluß. Zur Erzielung beträchtlicher quantitativer Leistung dürfte Vermehrung der Scheibenzahl und nicht zu große Rotationsgeschwindigkeit zu empfehlen sein.

2. Die metallisch belegten Apparate sind äußerst empfindlich; sie zeigen bei sorgfältiger Konstruktion sogar Selbstladung. Die Luftfeuchtigkeit scheint auf ihre Leistung und Ingangsetzung keinen bemerkbaren Einfluß zu haben. Wegen der unvermeidlichen Unterbrechungsstellen in der Belegung sind die Ströme diskontinuierlich, desgleichen die Schlagweite begrenzt.

TÖPLER spricht im Anschluß an diese Untersuchungen davon, daß sich die vorteilhafteste Leistung einer Influenzmaschine wahrscheinlich durch eine Vereinigung mehrerer unbelegter Stromscheiben und einer belegten Generatorplatte erreichen ließen.

Tatsächlich hat er ein Jahr später über eine Maschine berichtet, die nach diesem Prinzip gebaut war.[2]) Im Laufe der Jahre hat er diese Maschine mannigfach verbessert und ihr schließlich eine Form gegeben, die sich wegen ihrer Leistungsfähigkeit in vielen physikalischen Instituten eingeführt hat.

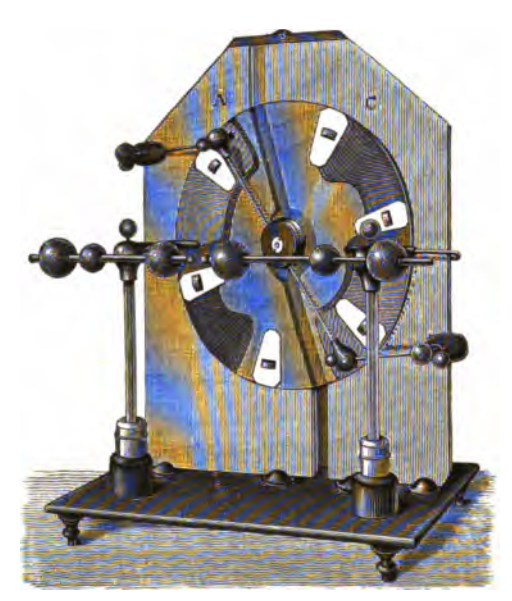
Das Prinzip dieser Maschine ist, daß eine größere Anzahl unbelegter Glasplatten dicht nebeneinander auf einer Stahlachse befestigt und mit dieser zusammen zwischen geeignet aufgestellten Verteilern bewegt werden. Da dieses System nicht selbsterregend ist, stehen die Verteiler untereinander in Verbindung und werden durch besondere, an den Enden der rotierenden Achse befindliche Platten aufgeladen. Diese Platten wirken gewissermaßen als selbständige Influenzmaschinen. Sie sind für den sicheren Gang und die Wirksamkeit der ganzen Maschine von besonderer Wichtigkeit und sollen zunächst an Hand eines von TÖPLER selbst angegebenen Modells erläutert werden.

---

[1]) A. TÖPLER, Pogg. Ann. **127**. 177. 1866.
[2]) A. TÖPLER, Pogg. Ann. **130**. 518. 1867.



Vor zwei feststehenden Glasplatten *A* und *C* (Figur 32), die auf ihrer Rückseite mit sichelförmigen Streifen aus Papier und Stanniol belegt sind, rotiert eine Glasscheibe um eine horizontale Achse. Die Vorderseite der Glasscheibe ist mit sechs in gleichem Abstande zueinander stehenden Stanniolscheibchen beklebt[1]), die in ihrer Mitte kleine, knopfförmige oder halbzylindrische Erhöhungen tragen und beim Drehen mit den feinen Bürsten der Maschine in momentane Berührung kommen. Zwei dieser Bürsten sind an einem gläsernen Querstab vermittelst zweier Holzkugeln befestigt, und sind mit den hinter ihnen auf den Glasscheiben *A* und *C* befindlichen Verteilern verbunden. Zwei Spitzenkämme stehen mit metallischen Elektroden in metallischer Verbindung und werden auf Glasfüßen isoliert in Höhe des horizontalen Durchmessers der drehbaren Scheibe gegenüber deren Rand gehalten. Eine der Spitzen ist bei jedem Spitzenkamm durch eine feine Metallbürste ersetzt, die dann bei der Drehung der Scheibe mit den Erhöhungen des Übertragers in Berührung kommt.



Figur 32.

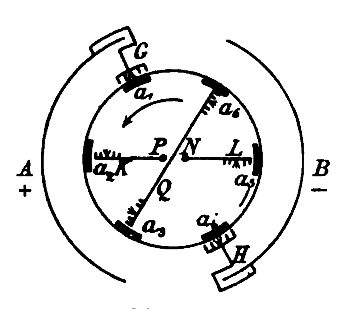
Durch die Vereinigung von Bürsten und Spitzen soll nach Töpler die Wirksamkeit der Anordnung außerordentlich erhöht werden. Bei alleiniger Benutzung der Bürste tritt wohl eine Selbsterregung und eine Multiplikationswirkung ein, die aber bald infolge der Ausstrahlung an den Ecken und Kanten der Metallbelegungen eine Grenze erreicht. Ist dagegen bei Vorhandensein der Spitzen erst einmal das Minimumpotential zum Einsetzen des Spitzenstromes erreicht, dann geht dieser auch auf die zwischenliegenden Isolatorteile über und elektrisiert den ganzen Scheibenrand unter den Kämmen. Der jetzt unterhaltene Strom ist viel größer und vor allem gleichmäßiger, als der durch die direkte Berührung zwischen Übertrager und Bürsten entstehende. Die Maschine gibt bei richtiger Ausführung Funkenlängen von $^1/_3$ bis $^1/_2$ des Scheibendurchmessers, wie die Maschine nach Holtz.[2])

---

[1]) Daß gerade sechs Stanniolscheibchen genommen sind, liegt an den benutzten Dimensionen. Der Apparat würde auch bei einer Scheibe oder mehr als sechs Scheiben in Gang kommen. Nur wäre bei einer Scheibe die entwickelte Elektrizitätsmenge sechsmal kleiner, während bei mehr als sechs Scheiben die Spannung sinken würde.

[2]) Dieses Töplersche Modell wurde auf der Kasseler Naturforscherversammlung als selbsttätige Influenzmaschine vorgeführt; vgl. A. Töpler, Tageblatt der Naturforscherversammlung zu Kassel 1878, p. 140. — Außerordentlich ähnlich diesem Modell ist eine vom Mechaniker Voss in Berlin im Jahre 1880 gebaute Influenzmaschine. Die beiden feststehenden Glasscheiben Töplers sind durch eine einzige runde Scheibe ersetzt. Auf die Rückseite dieser sind zwei symmetrisch zueinander angeordnete etwa 100° umfassende Papierbelege geklebt, die nach außen und innen von konzentrischen Kreisen begrenzt werden und an ihren Enden abgerundet sind. Jeder Papierbelag bedeckt zwei untereinander durch einen schmalen Stanniolstreifen verbundene Stanniolkreise; der eine Stanniolkreis befindet sich in der Mitte des Belags, der andere in der Nähe des Endes, das der herankommenden drehbaren Scheibe zugewandt ist. Auf der drehbaren Scheibe sind sechs kreisrunde, mit Knöpfchen versehene Stanniolscheibchen in gleichem Abstand voneinander angebracht. Es sind sechs Bürsten vorhanden: zwei in horizontaler Richtung, an denen die Strom- bzw. Spannungsabnahme stattfindet, zwei unter einem Winkel von ca. 60° (in Richtung der Drehbewegung) dazu geneigt und durch einen verstellbaren Quer-

Das Spiel des Apparates ist wieder leicht an Hand beistehender schematischer Figur 33 zu erkennen. Wir wollen annehmen, daß nach den ersten Umdrehungen der Verteiler A eine positive, der Verteiler B eine negative Ladung infolge Selbsterregung bekommen hat. Der Übertrager a_1 hat gerade von B aus positive Ladung gebracht und gibt sie an den Verteiler A durch den damit verbundenen Spitzenkamm G ab. a_1 geht jetzt unter dem verteilenden Einfluß von A weiter und gibt in der Stellung a_2 an den Spitzenkamm K seine positive Influenzladung ab, die bei Berührung der Kugeln PN weiter nach dem Spitzenkamm L und von da auf den bei a_5 befindlichen Übertrager strömt. Denselben Weg rückwärts legt die auf a_5 befindliche negative Influenzelektrizität zurück. a_1 geht mit negativer Ladung über a_3 nach a_4 weiter und verstärkt die negative Ladung von B usw. — Man kann in einer Stellung von etwa 45—60° zu der Horizontalen — gerechnet in Richtung der Drehung — noch einen Querkonduktor Q als Neutralisationsvorrichtung einschalten. Zieht man nämlich die Kugeln PN auseinander, so werden, da jetzt die geladenen Teile KP und NL der verteilenden Wirkung von A und B entgegenwirken, die Übertrager in der Stellung a_2 und a_5 nur einen Teil der gleichnamigen Influenzelektrizität abgeben. Unter der verteilenden Wirkung von A und B werden sie dann in den Stellungen a_3 und a_6 den Rest ihrer gleichnamigen Influenzelektrizität verlieren und mit entgegengesetzter Ladung bei a_4 und a_1 eintreffen. Die Neutralisationsvorrichtung wird also einen ganz ähnlichen Zweck erfüllen, wie wir das oben bei Erklärung der Wirkungsweise des Querkonduktors bei der HOLTZschen Maschine auseinandergesetzt haben. Versagt durch Zufall oder zu starke Beanspruchung der Elektrizitätsdurchgang durch den Hauptkreis, so tritt der Querkonduktor so lange an Stelle des Hauptkreises, bis sich wieder eine genügend hohe Potentialdifferenz auf den Übertragern (und der elektrisierten Glasscheibe) ausgebildet hat, so daß ein Funkenübergang bei PN möglich ist.



Figur 33.

Wir wenden uns jetzt an Hand der Figuren 34—36 zu der Beschreibung einer älteren, in TÖPLERs Laboratorium befindlichen Maschine, die sich von den neueren Maschinen, wie sie jetzt in eine Anzahl von Laboratorien bereits übergegangen sind, nur in einigen unwesentlichen Einzelheiten unterscheidet.[1]) Figur 34 stellt einen Horizontalschnitt durch die Hauptachse der Maschine in $^1/_8$ der natürlichen Größe dar.

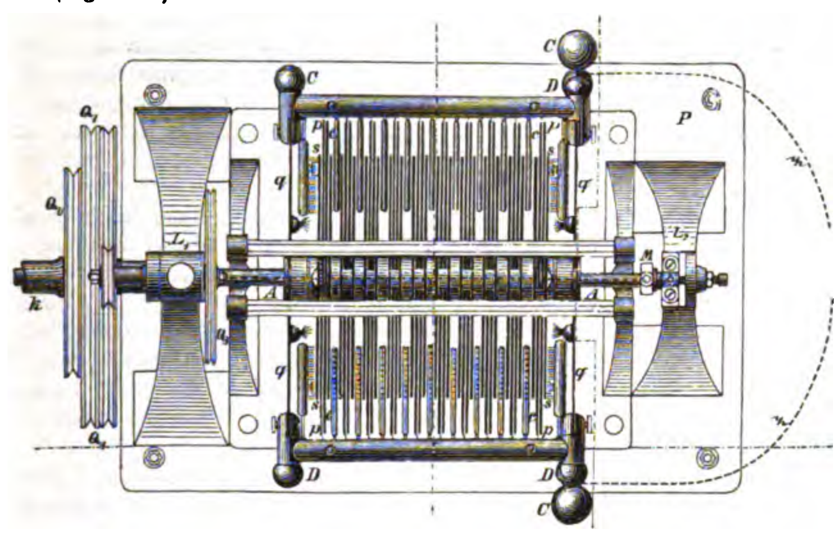
Auf einer horizontalen 20 mm dicken stählernen Rotationsachse sind sehr viele kleine Kreisscheiben ss aus gefirnißtem Glas von etwa 25 cm Durchmesser im gegenseitigen Abstand von 9—10 mm sorgsam befestigt. Da das System beim Gebrauch in sehr schnelle Umdrehung versetzt wird, so ist die Achse in starken auf der gußeisernen Gestellplatte P befestigten ebenfalls gußeisernen Lagerstühlen L_1 und L_2 gelagert. An den Lagerstuhl L_1 ist eine Drehvorrichtung mit Schnurlaufübertragung für Hand- und Motorbetrieb angebracht.

Die Gestellplatte P kann vom Untergestell FF und dem darin befindlichen

konduktor miteinander verbunden, und schließlich zwei symmetrisch zu den beiden ersten Bürstenpaaren liegende, von denen jede mit der dahinter liegenden Belegung metallisch verbunden ist. — Die gute Wirkung der VOSSschen Maschine soll vor allem auf der Form der Belegungen beruhen. — Vgl. Dinglers Journ. **237.** 476. 1880. Beschreibung und Theorie bei NEBEL, Exners Rep. **23.** 322. 1887; Beibl. **11.** 718. Abbildung einer solchen „HOLTZ-TÖPLER-VOSSschen Maschine" siehe später auf p. 59, Figur 38.

[1]) A. TÖPLER, Berl. Monatsber. 1869, p. 950; Elektrot. Ztschr. **1.** 56. 1880; **3.** 366. 1882.

Erwärmungsapparat abgeschraubt und auf jedem Experimentiertisch befestigt werden (Figur 35).

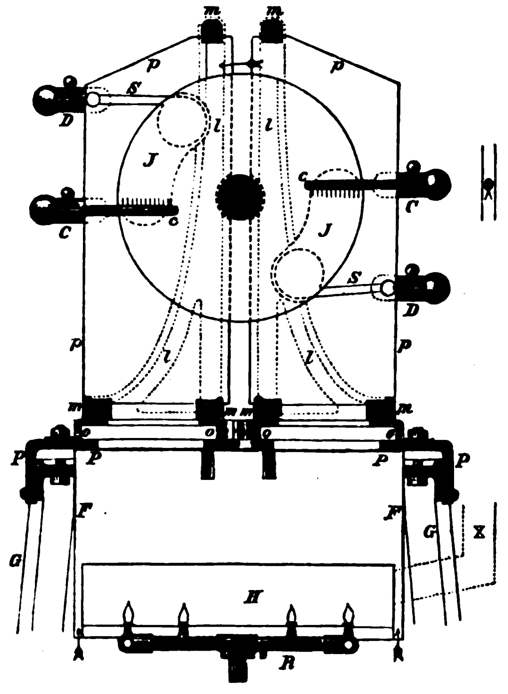


Figur 34.

Jede Scheibe ist zentral durchbohrt und mit einer Nabe von Gipsguß versehen, die auf der Drehbank passend durchbohrt, gut abgedreht, dann scharf getrocknet und mit isolierendem Firnis getränkt wird. Die so vorbereiteten Scheiben lassen sich bequem hintereinander auf die Achse *AA* aufstecken und zwischen zwei starke Preßschrauben gemeinschaftlich einspannen (Figur 34).

Etwaige Ungleichheiten des Scheibensatzes lassen sich durch exzentrisch angebrachte Korrektionsmassen *MM* ausgleichen.

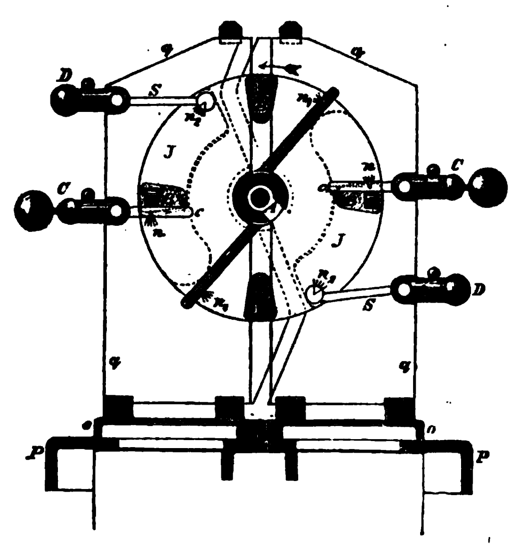
In die engen Zwischenräume der drehbaren Scheiben ragen, wie aus Figur 34 zu erkennen ist, zu beiden Seiten der Maschine je ein System von feststehenden Bestandteilen hinein, und zwar stehen in den ungeradzahligen Zwischenräumen Glasplattenpaare *pp* usw., die Verteilerplatten, in den geradzahligen die Spitzenkämme *cc* usw. Die Anordnung dieser Bestandteile ist genauer aus Figur 35 zu erkennen. Zwischen je zwei nebeneinanderliegenden Verteilerplatten derselben Seite sind die bogenförmigen Belegungen *J* eingeschlossen. Diese Belegungen, die Verteiler, sind an der Innenseite der beiden Glasplatten angeklebt, befinden sich also zugleich mitten in dem Zwischenraume der sich drehenden Nachbarscheiben (von diesen jedoch durch die Platten *p* und einen



Figur 35.

engen Luftzwischenraum getrennt). Jeder Verteiler ist durch einen Stanniolstreifen *S* und ein feines Silberschnürchen mit je einem der beiden längs sämtlicher Verteilerplatten rechts und links verlaufenden starken Drähte *D*, den Ladungsdrähten, verbunden. Die Kämme *cc* (Figur 35) sind gemeinsam an ähnlichen Drähten, den Polzuleitungsdrähten *C*, befestigt und wenden ihre feinen Spitzen dem Drehungssinne entgegen abwechselnd nach der einen und der anderen drehbaren Nachbarscheibe hin, so wie es neben Figur 35 skizziert ist. Bei der beschriebenen Anordnung wirkt jeder Kamm und jeder Verteiler gleichmäßig nach beiden Seiten.

Die Zuleitungsdrähte *C* und *D* werden an ihren Enden durch zwei vor und hinter dem drehbaren Plattensatz fest aufgestellte etwas stärkere Glasplatten *qq* (Figur 36) mittelst Klemmen oder durchgesteckter Bolzen gehalten. Das System der Glasplatten *p* und *q*, welche auf ein und derselben Seite der Maschine stehen, wird endlich durch ein besonderes Gestell, bestehend aus der Platte *o*, den punktierten Tragständen *l* und den Leisten *m* (Figur 35) zu einem festen Ganzen vereinigt.



Figur 36.

Die Belegungen *J* bestehen bis zu der Linie der Kammspitzen aus Stanniol oder aus ungefirnißtem Papiere, dem an der Seite der Zuleitungsstreifen *S* ein rundes Stanniolstück untergelegt ist. Verteiler aus gefirnißtem Papier ergeben bei diesen Maschinen eine mangelhafte Anregung. Über die Kämme hinaus ragt jedoch bei den neueren Maschinen noch ein kleiner Fortsatz von stark gefirnißtem Papier, etwa so wie es in Figur 35 gezeichnet ist. Er hat den Zweck, eine eigentümliche Erscheinung zu beseitigen, nämlich ein rasches An- und Abschwellen der Strömstärke kurz nach Ingangsetzung der Maschine.

Figur 36 zeigt die Einrichtung der rotierenden Endscheiben des ganzen Systems, durch die eine automatische Anregung des Apparates besorgt wird. Auf den Außenflächen sind je vier kleine Stanniolbelegungen *B*, die Übertrager aufgeklebt. Diese besitzen hervorragende Metallknöpfchen oder belegte Korksegmente, welche bei der Rotation an sechs Pinsel n_1 n_2 n_3 aus silberumsponnenen Fäden anstoßen. Die Pinsel werden wie die Zuleitungsdrähte *C* und *D*, von den festen Stützscheiben *q* getragen. Zwei von den Pinseln, nämlich n_2 n_2 stehen mit den zu den Endscheiben gehörigen Verteilern *J* in Verbindung. Diese Verteiler sind länger als die übrigen des Systems; sie bestehen von n_2 bis *c* aus Stanniol von *c* bis n_1 aus stark gefirnißtem Papier. Die zu diesen Verteilern gehörigen Glasplatten haben, wie aus der Figur 36 zu ersehen, eine etwas andere Gestalt als die übrigen Verteilerplatten. Die Kontaktpinsel *nn* sitzen in entsprechenden Lücken der zur Abnahme des Gebrauchsstromes dienenden Spitzenkämme *cc*; ebenso die Pinsel n_1 n_1 an den Spitzenkämmen, die an den Enden eines verstellbaren HOLTZschen Querkonduktors angebracht sind.

Wie die Erregung dieser Endplatten zustande kommt, ist ja oben bei der Beschreibung des einfachen Modells auseinander gesetzt. Hat einmal die Spitzenwirkung eingesetzt, so werden die Verteiler *J* hoch aufgeladen, so daß sich außer

den Endplatten auch alle anderen unbelegten Platten an der Stromlieferung beteiligen können.

Die Einrichtung des Erwärmungsapparates und manche andere hier nicht besonders erwähnte technische Einzelheiten sind aus den beigedruckten Figuren zu erkennen und brauchen wohl nicht mehr näher erläutert zu werden.

11. Verbindung von Reibungs- und Influenzmaschinen.

Das leichte Versagen der HOLTZschen Maschinen, namentlich bei feuchtem Wetter, und die Unbequemlichkeiten, die man mit der Sauberhaltung der Maschine hat, sind in vielen Fällen ein Hindernis für ihren Gebrauch. Auch die TÖPLERschen Maschinen haben ihre Nachteile: in kleiner Ausführung geben sie nicht konstante, sondern veränderliche Ströme, in größerer sind sie zu unhandlich, um schnell an jeder Stelle benutzt werden zu können.

Von vielen Seiten ist deshalb eine Verbesserung, vor allem der HOLTZschen Maschine, angestrebt worden. Vielfach haben sich die „Verbesserungen", wie wir bereits erwähnten, nur auf Kleinigkeiten beschränkt. Den Übelstand der oft schweren Erregbarkeit der Maschine und ihr leichtes Versagen haben sie nicht beseitigen können.

Das ist nun erreicht worden durch ein Hilfsmittel, durch welches das eigentliche Grundprinzip der HOLTZschen Maschine, nämlich selbsttätig die Ladung der Verteiler zu verstärken und gleichzeitig eine Stromentnahme an den Elektroden zu gestatten, freilich ausgeschaltet wurde. Dies Hilfsmittel ist die Anbringung eines isolierten Reibzeuges auf der Rückseite der drehbaren Platte an der Stelle gegenüber dem Spitzenkamm und die Weglassung der festen Scheibe und ihres Verteilers. Bei der von KUNDT[1]) angegebenen Maschine besteht das Reibzeug aus einem schmalen amalgamierten Kissen, das in Höhe des horizontalen Scheibendurchmessers durch einen besonderen Glasfuß gehalten und vermittelst einer Feder gut gegen die Scheibe gedrückt wird. Gegenüber dem Reibkissen auf der anderen Seite der Scheibe steht ein horizontaler Spitzenkamm und in 180° Entfernung davon auf derselben ein zweiter Aufsauger. Beide sind in der üblichen Weise mit den isoliert aufgestellten Konduktoren N und P und einer verstellbaren Funkenstrecke verbunden.

Beim Drehen der Scheibe kommt ihre positiv geladene Hinterfläche vor den zweiten Spitzenkamm und veranlaßt diesen zu einem Ausströmen negativer Elektrizität auf die Vorderfläche der Scheibe. Dabei ladet sich der Konduktor P positiv auf. Dreht sich jetzt die Scheibe um 180°, so wird ein Teil der auf der Vorderfläche haftenden negativen Elektrizität an den Konduktor N abgegeben. Die influenzierende Wirkung des durch Reibung negativ geladenen Reibzeuges bewirkt außerdem noch ein Überströmen positiver Elektrizität auf die Vorderfläche der Scheibe, so daß N stark negativ geladen wird und die Scheibe, da sie außerdem noch am Reibzeug streift, mit positiv geladener Vorder- und Hinterfläche zum zweiten Spitzenkamm weitergeht. Dieser ladet sich noch mehr auf; die Scheibe verläßt mit negativ geladener Vorderfläche den Spitzenkamm II. So geht das Spiel der Maschine weiter, bis die Spannung auf den Konduktoren so groß geworden ist, daß ein Funkenübergang zwischen P und N stattfindet. Bei einem Scheibendurchmesser von 50 cm konnte z. B. ein kontinuierlicher Funkenstrom von 2,5—4 cm Länge und bei einer eingeschalteten Doppelflasche Funken von 14 cm Länge erhalten werden.

Auf eine etwas andere Weise hat CARRÉ[2]) das Problem gelöst. Er bringt

---

[1]) A. KUNDT, Pogg. Ann. **135.** 484. 1868; Abbildung siehe z. B. bei WIEDEMANN, l. c., p. 960, Figur 285.

[2]) CARRÉ, C. R. **67.** 1341. 1868; Carls Rep. **6.** 62. 1870. Abbildung bei GRAY-PELLISSIER, l. c., p. 167, Figur 92.



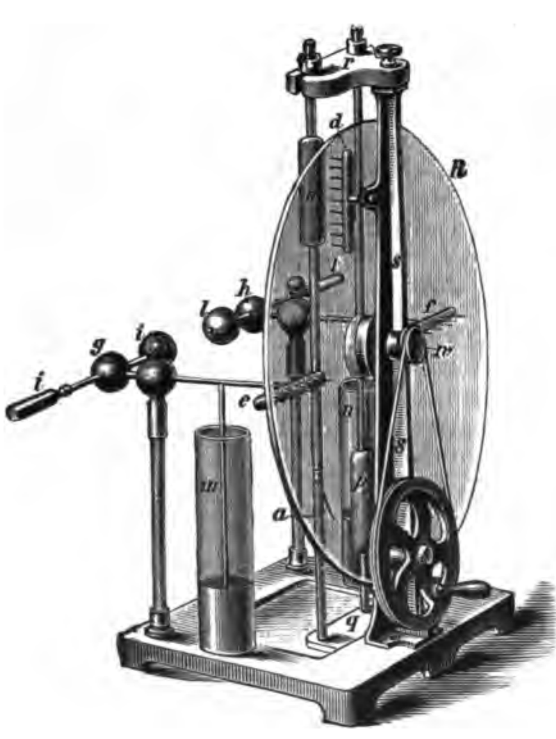
statt der feststehenden mit Papier belegten Platte die Scheibe einer kleinen Reibungsmaschine in die Nähe und parallel der drehbaren Glas- oder Ebonitscheibe an und läßt die kleine Scheibe langsamer rotieren als die große. Vor der Vorderfläche der drehbaren Scheibe sind die Spitzenkämme in der üblichen Weise angebracht.

Auch MUSÄUS hat zur Anregung der von ihm benutzten Influenzmaschinen zweiter Art ein mit Amalgam bestrichenes Reibkissen benutzt.

Alle diese so veränderten Maschinen haben den Vorteil, daß sie fast unabhängig von äußeren Verhältnissen, wie Luftfeuchtigkeit und Temperatur sind. Auch geben sie ziemlich bedeutende Elektrizitätsmengen. Dagegen ist die von ihnen erreichte Spannung (Funkenlänge) viel geringer als bei unveränderten HOLTZschen Maschinen gleicher Größe.

12. Beschreibung einiger heute benutzten Maschinen.[1])

Wir wollen jetzt noch einige Maschinen besprechen, die nach dem HOLTZschen oder HOLTZ-TÖPLERschen Prinzip gebaut sind und die man heute vielfach in Laboratorien und Instituten in Gebrauch findet.



Figur 37.

Eine namentlich zu Unterrichtszwecken bestimmte Maschine ist von WEINHOLD[2]) in Anlehnung an ein früheres Modell von LEYSER[3]) gebaut. WEINHOLD hat bei dieser Ausführung die feststehende Scheibe mit Belegung vermieden. Seiner Ansicht nach würde nämlich ein Umpolarisieren der gewöhnlichen HOLTZschen Maschine dadurch herbeigeführt, daß „sich auf der den Papierbelegungen gegenüberliegenden Seite der festen Scheibe die entgegengesetzten Elektrizitäten von denen der Papierbelegungen ansammeln und dadurch die Wirkung der Ladung der Papierbelegungen erst schwächen und dann völlig überwinden". Statt der Papierbelegungen bringt er auf isolierenden Glasstäben zwei zur Drehungsachse der Scheibe etwas hinter dieser symmetrisch gelegene polierte Holzzylinder *o* und *p* mit abgerundeten Enden an (Figur 37). Jeder Holzzylinder steht durch einen 2 mm

---

[1]) Die hier aufgeführten Elektrisiermaschinen sind bei den größeren Firmen, wie Leybolds Nachf. in Köln, Kohl in Chemnitz und Ernecke in Berlin u. a. O. zu haben. Spezialgeschäfte für die Herstellung von bestimmten Maschinen sind: Oskar Leuner in Dresden (große TÖPLER-Maschinen), Mechaniker J. Rob. Voss, Berlin NO., Pallisadenstraße 20 (TÖPLER-VOSS-Maschinen, WHIMSHURST-Maschinen), Alfred Wehrsen, Berlin SO 33, Schlesischestr. 31. Außer den genannten Maschinen die modernen Maschinen nach WOMMELSDORF.

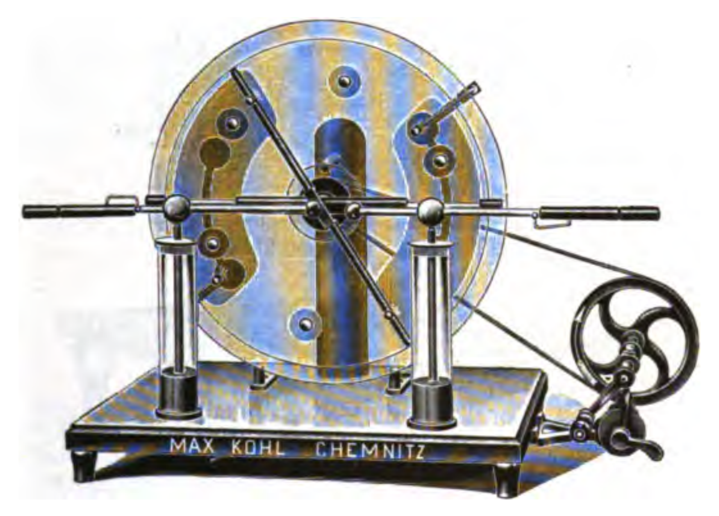
[2]) A. F. WEINHOLD, Ztschr. f. phys. u. chem. Unterr. 1. 8. 1887; siehe auch A. F. WEINHOLD, Physikalische Demonstrationen, 4. Aufl., Leipzig 1904, p. 685.

[3]) LEYSER, Pogg. Ann. **149**. 587. 1873.

breiten, an einem isolierenden Glasfuß entlang laufenden Stanniolstreifen in metallischer Verbindung mit dem Aufsauger *a*, einem schmalen, zugespitzten ganz dünnen Kupferstreifen, der mit einer Spitze dicht an die Rückseite der drehbaren Scheibe herangebogen ist.

Gegenüber den Holzzylindern und parallel zu ihnen stehen, durch die rotierende Scheibe getrennt, zwei messingene Spitzenkämme *c* und *d*, beide in direktem metallischem Kontakt mit der Säule *S*. Ein zweites Spitzenkammpaar *e f* ist parallel dem horizontalen Durchmesser der drehbaren Scheibe auf derselben Seite wie die hölzernen Verteiler auf besonderen isolierenden Glasfüßen befestigt und mit einer Entladungsfunkenstrecke *i l* und zwei Leidener Flaschen *m* und *n* in leitender Verbindung.

Das Spiel der Maschine ist mit Hilfe früher gegebener Diagramme (Figur 28) leicht zu verstehen. Man kann mit ihr eine Funkenlänge von 16 cm erreichen. Eine Umpolarisation findet wohl hauptsächlich deshalb nicht statt, weil die untereinander verbundenen Spitzenkämme *c* und *d* die Rolle eines Querkonduktors vertreten.



Figur 38.

Maschinen nach dem Töplerschen Prinzip sind heute unter dem Namen „System Töpler", „System Töpler-Holtz" oder „System Voss" im Handel zu haben.[1]) Die Maschinen werden in verschiedenen Ausführungsformen hergestellt, mit Scheiben in der Größe von 26—90 cm Durchmesser und mit einer oder mehreren auf einer Achse gekoppelten drehbaren Scheiben. Sie zeichnen sich durch ziemliche Unempfindlichkeit gegen atmosphärische Verhältnisse aus und erregen sich selbst. Polwechsel ist selten, aber nicht völlig ausgeschlossen.

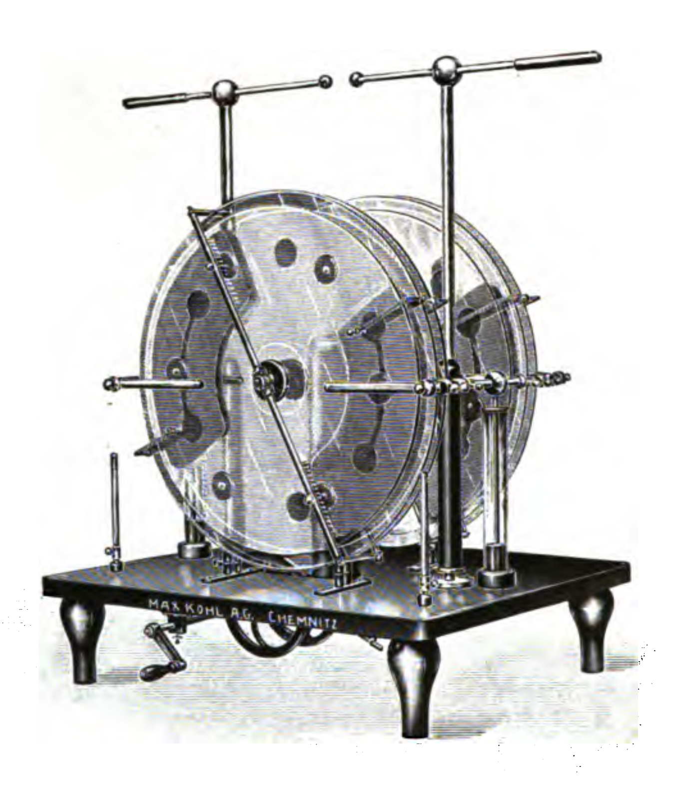
Wir geben in den Figuren 38, 39 die Abbildung einer Maschine mit einer und die einer Maschine mit vier Scheiben. Die Wirkungsweise der Maschinen erklärt sich ohne weiteres aus dem in Anschluß an Töplers erstes Modell Gesagten (vgl. p. 53).

Sehr viel werden heutzutage zu praktischen Versuchen die selbsterregenden Influenzmaschinen mit doppelter Drehung gebraucht. Sie

[1]) Vgl. Anm. 2 auf p. 53.

sind in der heute benutzten Ausführungsform zuerst von WHIMSHURST hergestellt worden.[1])

Diese Maschinen sind nach dem Prinzip der HOLTZschen Maschinen zweiter Art mit zwei auf derselben Achse gegeneinander mit gleicher Geschwindigkeit laufenden Scheiben von gleicher Größe gebaut. Die Scheiben liegen nahe aneinander, sind auf ihren äußeren Seiten mit Stanniolsektoren beklebt und werden aus Glas- oder Hartgummi angefertigt. Die Schaltungsweise zur Abnahme des Stromes ist wie bei der oben beschriebenen MUSÄUSschen Schaltung eingerichtet:



Figur 39.

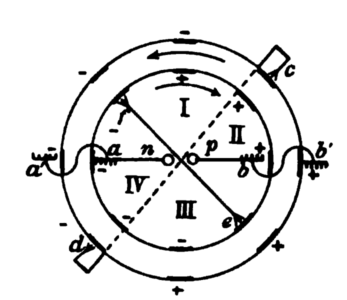
Zwei ⊏-förmig gebogene Spitzenkämme greifen um den Rand des horizontalen Durchmessers der vertikalen Scheiben. Außerdem sind zwei mit Bürsten versehene Querkonduktoren vor den Außenseiten der drehbaren Scheiben angebracht, die einen Winkel von etwa 90° untereinander bilden und gegen den Spitzenkamm im Drehsinne der rotierenden Scheibe um ca. 45° geneigt sind.

---

[1]) HOLTZ hat sich in verschiedenen Prioritätsreklamationen (Zentralbl. f. Elektrotechn. **5**. 683. 1883; Ztschr. f. phys. u. chem. Unt. **17**. 193. 1904 u. a. O.) gegen die Benennung „WHIMSHURST-Maschinen" ausgesprochen, da er zuerst die zwei sich gegeneinander drehenden Scheiben eingeführt und auch auf die Möglichkeit der Selbsterregung durch Metallbelegungen hingewiesen habe. Entschieden hat HOLTZ eine derartige Maschine nicht selbst ausgeführt; und wir müssen WHIMSHURST das Verdienst lassen, daß er zuerst diese recht brauchbaren Maschinen mit Selbsterregung in weite Kreise eingeführt hat. Erste Beschreibung seiner Maschine Engineering **35**. 4. 1883; vgl. auch Elektrot. Ztschr. **5**. 329. 1884. Unrecht ist es natürlich, wenn in der Literatur HOLTZsche Maschinen zweiter Art als „WHIMSHURST-Maschinen ohne Metallsektoren" bezeichnet werden.

Die Wirkungsweise der Maschine[1]) wollen wir uns wieder aus der beistehenden schematischen Zeichnung klarmachen (Figur 40). Die vordere der beiden gleich großen Scheiben ist als kleinerer Kreis, die hintere als konzentrisch dazu verlaufender größerer Kreis gezeichnet. *e*, *f* ist der Querkonduktor der vorderen, *cd* der der hinteren Scheibe. Die Spitzenkämme *aa'* und *bb'* sollen bei unseren Betrachtungen vorläufig vernachlässigt werden.

Wir denken uns beim Beginn des Versuchs die Übertrager des I. und II. Quadranten der vorderen Scheibe positiv geladen. Kommt jetzt bei einer Drehung ein solcher Übertrager der vorderen Scheibe gegenüber einem Übertrager der hinteren Scheibe gerade in dem Augenblick, wenn die Bürste *c* diesen letzteren Übertrager berührt, dann ladet sich dieser unter der influenzierenden Wirkung des positiven Übertragers negativ auf und läßt seine positive Influenzelektrizität durch den Querkonduktor *cd* auf den gerade bei *d* befindlichen Übertrager abfließen. Da bei einer Drehung der beiden Scheiben immer neue positiv geladene Übertrager an die Stelle bei *c* rücken und da auch die unterdessen elektrisierten Übertrager der hinteren Scheibe bei *e* und *f* influenzierend auf die gerade dort befindlichen Übertrager der vorderen Scheibe wirken, so wird sich binnen kurzem eine Ladungsverteilung auf den Scheiben hergestellt haben, daß die Übertrager der Vorderscheibe im I. und II. Quadranten positiv, im III. und IV. Quadranten negativ, die der Hinterscheibe im I. und IV. Quadranten negativ und im III. und II. Quadranten positiv sind. — Ist dieser Zustand einmal erreicht (das tritt nach kürzerer oder längerer Zeit wegen der Selbsterregung der Maschine stets ein), so wächst bei weiterer Drehung die Ladung der einzelnen Übertrager rasch an. — Man könnte an dieser Stelle fragen, wie es kommt, daß ein einzelner Übertrager bei der Berührung mit einem Querkonduktor gerade eine stärkere Ladung entgegengesetzten Vorzeichens und nicht eine schwächere empfängt. Wir wollen z. B. einen Übertrager der Vorderseite betrachten, der eben gerade in Berührung mit *e* steht, also seine positive Ladung mit der von *f* kommenden gleich großen negativen Ladung neutralisiert hat. Auf diesen Übertrager werden jetzt sämtliche benachbarte Übertrager des II. Quadranten sowohl der vorderen als der hinteren Scheibe im gleichen Sinne influenzierend einwirken können, und zwar eine starke Abstoßung positiver Elektrizität und eine starke Anziehung negativer Elektrizität im Leiterkreise *ef* bewirken. Die im III. Quadranten befindlichen Übertrager, die negativen auf der oberen und die positiven auf der unteren Scheibe, werden bei diesem Vorgang nicht in Betracht kommen, da sie sich durch ihre gegenseitige Anziehung in ihrer Wirkung nach außen neutralisieren.



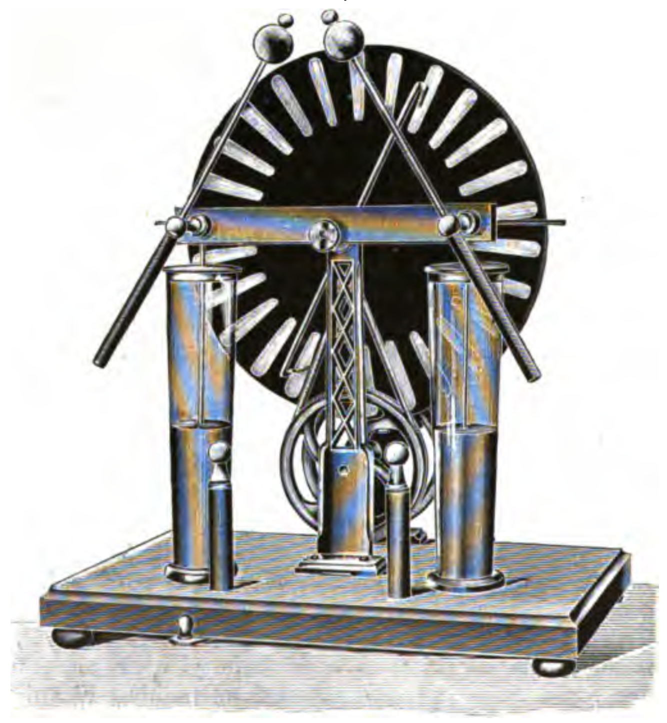
Figur 40.

Betrachten wir jetzt die Ladungen der vier Quadranten, so sehen wir aus der Figur 40, daß sie in den Quadranten I und III auf den Vorder- und Rückseiten entgegengesetztes Vorzeichen, in den Quadranten II und IV dagegen gleichnamiges Vorzeichen haben. In diesen Quadranten sind starke abstoßende Kräfte vorhanden und auf die Spitzenkämme *aa'* bzw. *bb'* strömt deshalb ein starker Strom negativer bzw. positiver Elektrizität über und gleicht sich durch die Funkenstrecke *np* aus. Die Übertrager verlieren dabei einen großen Teil ihrer Ladung oder laden sich um. Kommen sie aber an die nächste Bürste eines

[1]) Über die Theorie der Whimshurst-Maschine sind zahlreiche Abhandlungen erschienen. Vgl. z. B. G. Pellissier, J. d. Phys. (2) **10**. 414. 1891; W. R. Pidgeon, Phil. Mag. (5) **36**. 267. 1893; V. Schaffers, C. R. **119**. 535. 1894 und Ann. d. chim. et phys. (7) **5**. 132. 1895; S. Leduc, L'éclair. électr. **16**. 309. 1898.

Querkonduktors heran, so wirken die herankommenden noch nicht entladenen Übertrager der anderen Scheibe in dem Sinne, daß die ursprüngliche Ladungsverteilung wieder hergestellt wird.

Bei den eben besprochenen Vorgängen kommt wahrscheinlich dem festen Dielektrikum der Scheiben eine wichtige Rolle zu. Die Scheiben polarisieren und laden sich im gleichen Sinne wie die auf ihnen sitzenden Übertrager und verstärken deshalb deren Wirkung. — Daß das der Fall ist, geht aus dem Verhalten unbelegter Scheiben hervor (HOLTZsche Maschine zweiter Art!), die, einmal erregt, bei der gleichen Schaltungsweise eine fast noch bessere Wirkung geben als belegte Scheiben. Von ihrem alleinigen Gebrauch sieht man hauptsächlich nur deshalb ab, da sie gegen äußere Einflüsse sehr empfindlich sind, und während des Ganges leicht außer Tätigkeit kommen.



Figur 41.

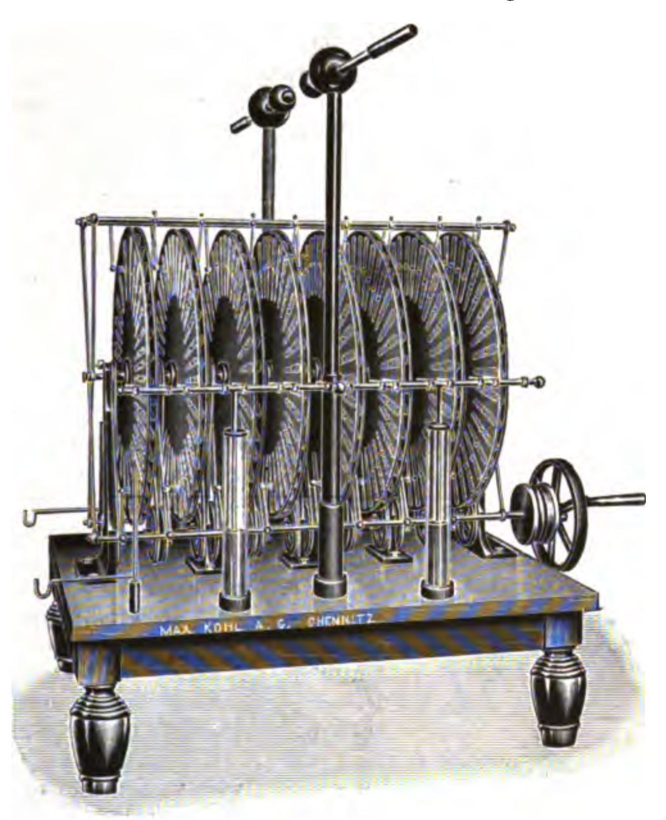
Auch diese Maschinen bekommt man im Handel von kleinen Modellen mit 25 cm Scheibendurchmesser und zwei gegeneinander rotierenden Scheiben (Figur 41) bis zu den großen Apparaten von 90 cm Scheibendurchmesser und 16 gegeneinander rotierenden Scheiben (Figur 42). Die Scheiben sind aus Glas oder Hartgummi hergestellt.

Von den Fabrikanten wird geraten, diese Maschinen nicht in einem Glaskasten eingeschlossen zu benutzen, da die starke Ozonentwickelung ihre Wirkung zusehends beeinträchtigt. Beim Nichtgebrauch sind die Maschinen mit einem schwarzen Tuche zu bedecken zum Schutze gegen Staub und vor allem gegen Licht, unter dessen Einfluß sich die Oberfläche von Hartgummi verändert.

In neuerer Zeit hat sich H. WOMMELSDORF[1]) mit dem Bau und der Prüfung

[1]) H. WOMMELSDORF, Ann. d. Phys. (4) 9. 651. 1902. — Obgleich über die WOMMELSDORFschen Kondensatormaschinen noch keine Erfahrungen von anderer Seite vorliegen, und die Maschinen, soweit uns bekannt, von irgendeiner Firma noch nicht ausgeführt werden, so wollen wir doch der Vollständigkeit halber eine kurze Beschreibung von ihnen bringen.

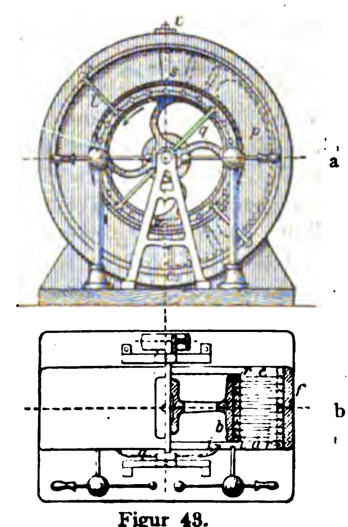
der von ihm erfundenen „Kondensatormaschinen" beschäftigt. In Figur 43a ist eine solche Maschine mit zehn feststehenden Erreger- und neun drehbaren



Figur 42.

„Anker"-Scheiben in Seitenansicht und in Figur 43b im Grundriß, Schnitt und Aufsicht dargestellt.

Die ringförmigen Ankerscheiben *a* werden auf dem nach Art einer Riemenscheibe geformten zylindrischen Körper *b* aus Ebonit unter Zwischenschaltung kleinerer Ebonitringe *r* in gleichem Abstand voneinander gehalten. In ganz ähnlicher Weise sind die ebenfalls ringförmigen Erregerplatten innerhalb eines Hohlzylinders *f* in demselben Abstand wie die Ankerscheiben voneinander befestigt.



Figur 43.

Anker und Erreger sind konzentrisch zueinander angeordnet, und zwar so, daß jede Scheibe des einen Teiles genau in die Mitte zwischen zwei Scheiben des anderen Teiles zu liegen kommt. Bei der hier beschriebenen Maschine wird das dadurch erreicht, daß der Erreger aus zwei gleichen getrennten Hälften hergestellt wird, die in der Zeichnung von links und rechts über den fertig montierten Anker geschoben und bei *cc* aneinander befestigt sind.

Jede Ankerscheibe besteht aus zwei gleichen aufeinander gelegten kartondicken Ebonitscheiben;

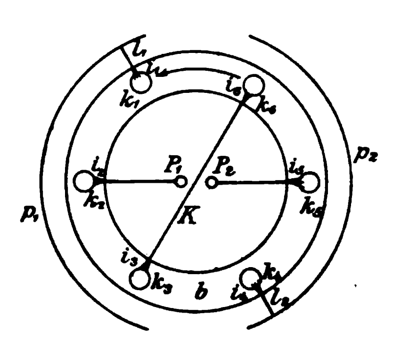
zwischen diesen sind eine große Anzahl schmaler, dünner Metallsektoren angebracht. Die einander entsprechenden Sektoren der hintereinanderliegenden Scheiben sind mit einem Drahte untereinander verbunden, der parallel zur Zylinderachse auf der Oberfläche des Zylinders hinläuft und in einem auf der Endfläche dieses Zylinders angebrachten Metallknopfe k endigt. Es sind natürlich genau so viel Metallknöpfe k vorhanden, als Sektoren in jeder einzelnen Scheibe.

Die Erregerscheiben e werden in ganz ähnlicher Weise wie die Ankerscheiben aus zwei dünnen Ebonitscheiben mit einer Papierbelegung p dazwischen gebildet. Die Papierbelegungen jeder Seite sind unter sich und mit dem feststehenden Bürstenhalter l und der Bürste i verbunden.

Außerdem ist an der feststehenden Achse ein verstellbarer Querkonduktor q mit Bürsten i an seinen Enden und parallel zum horizontalen Durchmesser des drehbaren Zylinders ein drittes Bürstenpaar auf besonderen isolierenden Säulen in Verbindung mit einer Funkenstrecke angebracht.

Die Bürsten sind sämtlich so befestigt, daß sie beim Drehen der Scheibe über die Knöpfe k streichen.

Die Wirkungsweise der Maschine können wir uns wieder am besten an Hand eines BERTINschen Diagramms klar machen. Die vertikale Endfläche des drehbaren Ebonitzylinders b ist in Figur 44 durch eine von zwei konzentrischen Kreisen begrenzte ringförmige Fläche b angedeutet. Auf dieser Fläche sind fest angebracht die Metallknöpfe k, von denen wir der besseren Übersicht halber bloß sechs als kleine Kreisscheibchen eingezeichnet haben. Die Knöpfchen k vertreten gewissermaßen sämtliche in einer Reihe liegenden mit ihnen verbundenen Metallsektoren. Außerhalb der ringförmigen Fläche sind die sämtlichen Belegungen der links oder rechts vom vertikalen Längsdurchschnitt befindlichen Erregerplatten durch Kreisausschnitte p_1 und p_2 dargestellt, die sich an ihrem einen Ende in die senkrecht zu ihnen stehenden Bürstenhalter l_1 und l_2 mit den daran befindlichen Bürsten i_1 und i_4 fortsetzen.



Figur 44.

Die vor dem drehbaren Zylinder befindlichen Teile der Maschine sind innerhalb der ringförmigen Fläche b eingezeichnet: der Querkonduktor K und die beiden Elektroden P_1 und P_2. Die Bürsten i ragen natürlich bis an die Metallknöpfe k heran.

Wenn wir diese Figur 44 im ganzen betrachten, so wird uns die unverkennbare Ähnlichkeit mit der früher zur Erklärung der Wirkungsweise der TÖPLERschen Maschine gezeichneten Figur 33, p. 54 auffallen. Die beiden Figuren sind eigentlich identisch; und wir haben hier nur deshalb eine wenig veränderte Figur gegeben, um in möglichster Anlehnung an die WOMMELSDORFsche Darstellung diese zu ergänzen.

Über die Wirkungsweise dieser Anordnung verweisen wir auf die oben gegebene ausführlichere Darstellung. Übrigens ist die Maschine selbsterregend.

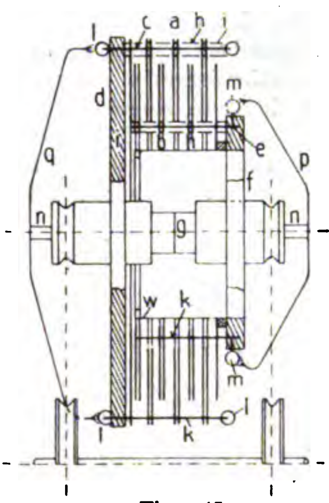
WOMMELSDORF[1]) hat noch Kondensatormaschinen mit doppelter Drehung gebaut. Einen Durchschnitt durch eine derartige Maschine gibt Figur 45, zu deren Erklärung wir kurz folgendes hinzufügen. Die sämtlichen in ein und derselben Richtung umlaufenden ringförmig ausgebildeten Scheiben a bzw. b sind durch parallel zur Achsenrichtung angebrachte Träger c bzw. e mit einer starken isolierenden Scheibe bzw. radförmigen Körper d bzw. f starr verbunden. d und

[1]) H. WOMMELSDORF, Phys. Ztschr. 5. 792. 1904.



f sind auf einer festen Achse drehbar gelagert, so daß eine gemeinsame Rotation sämtlicher Scheiben herbeigeführt werden kann.

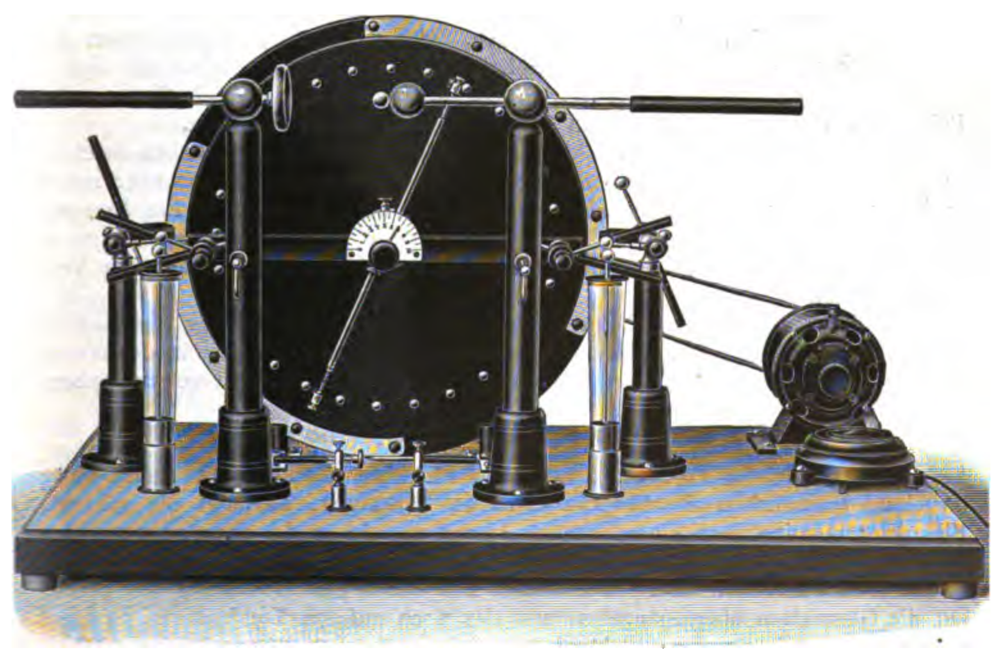
Die Scheiben sind ähnlich eingerichtet, wie die früher beschriebenen Ankerscheiben. Nur sind die Metallsektoren direkt in die Ebonitscheiben einvulkanisiert. Die Sektoren sind untereinander wieder durch eine parallel zur Achse laufende Kollektorstange und durch diese mit den an den radförmigen Körpern *d* und *f* befestigten Metallkugeln *l* und *m* verbunden.



Figur 45.

Die Schaltungsweise der Konduktoren und Querkonduktoren ist die bei Maschinen doppelter Drehung übliche, wie sie zuerst von Musäus (s. oben) angegeben ist. Vor jeder Scheibe steht ein Querkonduktor (oder Polarisator, wie ihn Wommelsdorf nennt), *p* bzw. *q*. Die Stromabnahme erfolgt durch Doppelbürsten, die gegenüber dem horizontalen Durchmesser der drehbaren Scheibe auf isolierenden Stativen gehalten werden, daß sie mit den gerade in horizontaler Lage befindlichen Kontaktkugeln *m* und *l* in Berührung kommen.

Ein besonderer Vorzug dieser zuletzt beschriebenen Maschine soll nach Wommelsdorf darin bestehen, daß die Metallsektoren direkt in Hartgummi einvulkanisiert sind. Er hat deshalb, von dieser Erfahrung ausgehend, bei einer Holtzschen Maschine erster Art (mit feststehender Erregerscheibe und Aus-


Figur 46.

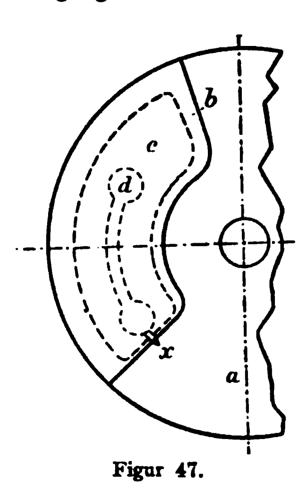
saugspitze ganz ähnlich wie Holtz es zuerst angegeben hat) die drehbare Scheibe aus Hartgummi ausgeführt und sie mit einvulkanisierten Metallsektoren versehen.[1])

In Figur 46 ist eine Abbildung einer wirklich ausgeführten Maschine ge-

[1]) H. Wommelsdorf, Ann. d. Phys. (4) **23.** 609. 1907.

geben. Wir erkennen die rotierende Scheibe und darauf die mit den eingebetteten Metallsektoren verbundenen Kontaktknöpfe. Die Metallsektoren sind nach Angabe des Fabrikanten [1]) aus Wellblech ausgeführt, und sie werden vor dem Vulkanisieren des Kautschuks in diesen eingebettet. Vor der Scheibe befindet sich der Querkonduktor, der gedreht und von der Scheibe entfernt oder ihr genähert werden kann. Außerdem stehen die dem horizontalen Durchmesser gegenüberliegenden Bürsten mit den auf Ebonitfüßen befestigten Elektroden (Scheibe und Kugeln) in Verbindung und können durch eine einfache Schaltvorrichtung an zwei Leidener Flaschen angelegt werden.

Die feststehende Scheibe besteht aus Hartgummi mit großen Zelluloidbelegungen. Zelluloid soll wegen seiner größeren Dielektrizitätskonstante in ein und derselben Maschine eine größere Nutzstromstärke (Funkenzahl) bedingen als Hartgummi allein (WOMMELSDORF, l. c., p. 616). Die Ausführungsweise der Belegungen ist aus Figur 47 zu erkennen. Die Hartgummischeibe *a* ist mit dem Zelluloidstreifen *b* bedeckt; dazwischen befindet sich der aus einem Halbleiter (geeignete Papiersorte) bestehende Belag *c* und der Stanniolbelag *d*, der bei *x* mit seiner Spitze ein Stück unter dem Dielektrikum *b* hervorragt.



Figur 47.

Die Maschine erregt sich bei dieser Anordnung, wenigstens bei nicht zu feuchtem Wetter, von selbst. Die Selbsterregung kommt höchstwahrscheinlich dadurch zustande, daß zunächst kleinere elektrische Ladungen durch das Schleifen der Bürsten auf den Metallknöpfen der sich drehenden Hartgummischeibe erzeugt werden. Hat die Spannung dann einen genügend hohen Wert erreicht, so wird die Spitze bei *x* in Tätigkeit treten und durch Aufladung der Belegung *c* ein rasches Anwachsen der Scheibenladung ermöglichen.

Übrigens sind für den Fall, daß die Maschine bei außergewöhnlich feuchter Luft nicht ansprechen will, einschaltbare Erregerbügel angebracht, die aber sofort nach Eintritt der Erregung wieder ausgeschaltet werden sollen. [2]) Ein Erregerbügel ist so eingerichtet, daß er die Knöpfe der drehbaren Scheibe einen Augenblick mit einem an der Belegung angebrachten Kontaktstift in leitende Verbindung setzt.

Ist die Maschine einmal im Gang, so vermehrt sie selbsttätig die Ladung ihrer Belegungen und läßt gleichzeitig eine Stromentnahme zu ganz in der Weise, wie wir das bereits bei der ersten HOLTZschen Maschine kennen gelernt haben.

13. Das Holtzsche Rotationsphänomen.

Bringen wir die Pole einer ruhenden Elektrisiermaschine mit denen einer im Gang befindlichen Elektrisiermaschine in Berührung, so fängt die ruhende Elektrisiermaschine nach einem kleinen Anstoß an, sich in der einen oder anderen Richtung zu bewegen. HOLTZ hat diese Erscheinung zuerst bei seinen Maschinen zweiter Art wahrgenommen. [3]) Sie erklärt sich durch eine Abstoßung der bereits auf die Glasplatten übergegangenen und der noch auf den Konduktoren (Spitzen) vorhandenen gleichnamigen Elektrizität.

---

[1]) Firma Alfred Wehrsen in Berlin SO. 33, Schlesischestr. 31.

[2]) Näheres darüber bei H. WOMMELSDORF, Ann. d. Phys. **24.** 483. 1879. — An dieser Stelle ist auch angegeben, daß man durch Drehen des Querkonduktors *E F* (Figur 28 auf p. 47) im Sinne der Rotationsrichtung bis etwas über die Spitze *b* hinaus ein Umpolarisieren der Maschine erreichen kann. Sonst soll die Maschine im Betrieb ohne Polwechsel arbeiten.

[3]) W. HOLTZ, Pogg. Ann. **130.** 128. 1867.

Die Tatsache, daß sich gleichnamig geladene Körper abstoßen, ist natürlich schon lange vor HOLTZ zur Konstruktion von Rotationsapparaten benutzt worden. So hat bereits FRANKLIN[1]) auf der Peripherie eines aus einzelnen Glasstreifen zusammengesetzten Kreises Kupferkugeln angeordnet und den Glaskreis in horizontaler Richtung auf einer Nadelspitze drehbar zwischen zwei Metallhaken aufgestellt, die mit den inneren Belegungen zweier entgegengesetzt geladener Flaschen verbunden waren. Die Kugeln, die gerade mit Zuleitungen zu den Leidener Flaschen in Berührung kommen, laden sich mit gleichnamiger Elektrizität auf, werden abgestoßen und wechseln an den entgegengesetzt geladenen Elektroden das Vorzeichen ihrer Ladung. FRANKLIN bezeichnet diesen Apparat als „elektrischen Bratenwender".

Daß man das Rotationsphänomen auch bei einem Dielektrikum mit einfachen Mitteln zeigen kann, beweist GRUELS[2]) „elektrischer Tourbillon". Dieser besteht aus einem gläsernen, um eine vertikale Achse drehbaren Hohlkörper, dem von rechts und links zwei vertikale Spitzenkämme gegenüberstehen. Werden diese mit den Polen einer Elektrisiermaschine verbunden, so erfolgt nach einem kleinen Anstoß die Rotation in der angegebenen Richtung.

Ausführlicher hat sich POGGENDORFF[3]) mit dem HOLTZschen Rotationsphänomen beschäftigt. Einer in vertikaler Ebene drehbaren Scheibe aus Glas oder Hartgummi werden auf einer Seite zwei diametrale Spitzenkämme bis auf wenige Millimeter gegenübergestellt und mit den Polen einer HOLTZschen Elektrisiermaschine verbunden. Nach einem kleinen Anstoß in beliebiger Richtung fängt dann die Scheibe in dieser Richtung zu rotieren an und steigert ihre Geschwindigkeit bis auf 100 Umdrehungen in der Minute. POGGENDORFF hat diese Anordnung in mannigfaltiger Weise abgeändert und z. B. gefunden, daß eine bessere Wirkung statthat, wenn die Spitzenkämme nicht in radialer, sondern in schräger Richtung unter 45^0 zur radialen Richtung angebracht sind. Ebenfalls konnte die Rotationsgeschwindigkeit durch Annähern von Platten aus Glas, Pappe und Zink neben die sich drehende Scheibe bis auf 300 Umdrehungen in der Minute gesteigert werden.

Irgend etwas prinzipiell Neues ist durch diese Rotationsversuche nicht erreicht worden. Auch ist es bisher nicht gelungen, etwa nach diesem Prinzip in der Technik brauchbare Motoren herzustellen.

III. Über die Leistungsfähigkeit der Elektrisiermaschinen.

14.

In diesem Abschnitt werden wir uns mit den Messungen beschäftigen, die über die Größe von Strom und Spannung und über die von diesen beiden Größen abhängige Leistung einer Elektrisiermaschine durchgeführt sind.

Die Abhängigheit des Stromes von der Rotationsgeschwindigkeit und der von außen zugeführten Arbeit hat ROSSETTI[4]) untersucht. Er verband die Achse einer HOLTZschen Maschine erster Art von 55 cm Durchmesser der drehbaren Scheibe mit einem Rotationsapparat, der durch Gewichte zwischen 3 und 42 kg in Bewegung gesetzt wurde, wobei die Fallhöhe für jede ganze Umdrehung der Scheibe 0,003334 m betrug. Die Zahl der Umdrehungen wurde durch ein elektromagnetisches Zählwerk und ein Chronometer gemessen, die gleichzeitige Stromstärke durch ein Galvanometer. Durch ein geeichtes Haarhygrometer konnte der

---

[1]) B. FRANKLIN, Sämtl. Werke, deutsch, Dresden 1780. I. 53, Brief d. d. 28. März 1748.
[2]) W. GRUEL, Pogg. Ann. **144.** 644. 1871.
[3]) J. C. POGGENDORFF, Berl. Monatsber. 1869, p. 754; Pogg. Ann. **139.** 173. 1870.
[4]) F. ROSSETTI, Pogg. Ann. **154.** 507. 1875.



jeweilige Feuchtigkeitsgehalt der Luft bestimmt werden. Es bedeutet P bzw. p das totale bzw. partielle Gewicht (d. h. dasjenige, welches die Drehung der Scheibe bei geladener bzw. ungeladener Maschine unterhält) in Kilogramm, $P - p = m$ das „wirksame“ oder „nützliche Gewicht“, n die Zahl der Umdrehungen in der Sekunde, i die Stromstärke in Mikroampere,[1])

$$L = m \cdot n \cdot 0{,}003834$$

die wirksame oder nützliche Arbeit pro Sekunde, ausgedrückt in Meterkilogramm.

ROSSETTI teilt folgenden Beobachtungssatz mit, bei dem die relative Feuchtigkeit 0,698 betrug

P in Kilogr.	p in Kilogr.	m in Kilogr.	n in Sekund.	i in Mikroamp.	L in Meterkgr.	n/i	$10^3 \cdot L/i$
16,26	7,13	9,13	3,22	24,4	0,1127	0,1320	4,63
21,46	12,02	9,53	4,72	38,2	0,1725	0,1262	4,53
21,62	16,05	10,57	5,59	50,1	0,2265	0,1114	4,58
31,86	21,08	10,78	6,47	60,5	0,2675	0,1068	4,42
37,06	26,00	11,06	7,43	70,4	0,3150	0,1056	4,47

Aus diesem und drei ähnlichen Beobachtungssätzen folgt, daß bei gleichbleibendem Feuchtigkeitsgrad die Stromstärke i ein wenig schneller anwächst, als die Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe, daß sie der nützlichen Arbeit genau proportional ist und daß schließlich das „nützliche Gewicht“ mit wachsender Stromstärke nur sehr wenig ansteigt.

KOHLRAUSCH[2]) findet mit einer HOLTZschen Maschine von 40 cm Durchmesser Proportionalität zwischen Stromstärke und Drehgeschwindigkeit der Scheibe bis zu einer Geschwindigkeit der Glasteile von 3 m in der Sekunde. Für den Absolutwert des Stromes gibt er bei größter Geschwindigkeit der Scheibe an: 0,000376 n. magn. Maß (in $mm^{1/2}$-$mg^{1/2}$-sec^{-1}) = 37,6 Mikroampere. Eine WINTERsche Reibungselektrisiermaschine von 60 cm Scheibendurchmesser ergab bei gleicher Drehgeschwindigkeit nur 0,3 dieses Wertes. Bei diesen Versuchen wurde ein durch eine feuchte Schnur mit den Elektroden verbundenes Galvanometer benutzt.

TÖPLER[3]) hat ebenfalls mit dem Galvanometer die Abhängigkeit des Stromes von der Rotationsgeschwindigkeit bei seinen Maschinen mit 20 Platten von 26 cm Durchmesser bestimmt. Er verband zunächst die Polklemmen der Maschine mit einer großen Leidener Flaschenbatterie und schloß dann die beiden Belegungen der Flasche dauernd durch eine Tangentenbussole unter Vorschaltung von zwei U-förmigen, mit Wasser gefüllten Glasröhren.

Aus seinen Versuchen folgt für den Zusammenhang zwischen der Anzahl der Umdrehungen n pro Sekunde (Rotationszahl) und dem Strom in Mikroampere (umgerechnet durch Division mit 10 aus TÖPLERs Angaben in absoluten magnetischen $mm^{1/2}$-$mg^{1/2}$-sec^{-1}-Einheiten):

n	4,25	9,5	19,0	22
i	190	370	730	810
i/n	44,7	38,9	38,4	36,8

Der Strom steigt also etwas weniger langsam an als die Rotationsgeschwindigkeit. Er ist bedeutend größer als bei einer HOLTZschen Maschine von 36,5 Scheibendurchmesser, für die TÖPLER in Übereinstimmung mit KOHLRAUSCH einen Strom von 36 Mikroampere findet. Das ist nicht zu verwundern, da bei der HOLTZschen Maschine die in der Sekunde an den Spitzenkämmen vorüber-

[1]) Umgerechnet nach ROSSETTIs Angaben.
[2]) F. KOHLRAUSCH, Pogg. Ann. 135. 120. 1868.
[3]) A. TÖPLER, Berl. Ber. 1879, p. 950.



geführte Isolatorfläche 0,775 m², bei der TÖPLERschen Maschine 15,9 m² für 20 Drehungen in der Sekunde betrug.

Für eine TÖPLER-Maschine von 60 Scheiben[1]) betrug die Stromstärke bei raschester Rotation und ähnlicher Anordnung wie bei den Versuchen mit 20-plattigen Maschinen

2500 Mikroampere.

Diese Maschine lieferte mit einer Batterie von 18 Leidener Flaschen in je einer Sekunde einen Entladungsfunken von 3 mm Schlagweite, während die 20-plattige Maschine unter denselben Verhältnissen nur alle 3 Sekunden einen Funken gleicher Länge gab. Das gilt jedoch nur für einen relativen Feuchtigkeitsgehalt der Luft von 62—65%. Stieg die Luftfeuchtigkeit auf 75—80%, so sank die Ergiebigkeit der Maschine plötzlich; diese polarisierte sich um und gab zur Not Funken von 20 mm Länge.

VILLARD und ABRAHAM[2]) bekommen mit einer Maschine doppelter Drehung (System HOLTZ zweiter Art) mit 20 unbelegten Ebonitplatten von 0,72 m Scheibendurchmesser bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 20—22 Umdrehungen pro Sekunde (50 m/sec Peripheriegeschwindigkeit) einen Strom von

1000 Mikroampere bei 250000 Volt normaler Maximalspannung
3000 „ „ niedriger Spannung (Rotationszahl 13—17)

Die Firma Alfred Wehrsen in Berlin gibt in einem Kataloge aus dem Jahre 1908 folgende Vergleichswerte verschiedener Maschinen doppelter Drehung:

WIMSHURST-Maschinen bei praktisch in Frage kommenden Tourenzahlen mit Motorbetrieb.

Maschine mit	Scheiben von	Durchm.	ca. Mikroampere	Kraftbedarf
Maschine mit 2	Scheiben von 20 cm	Durchm.	ca. 12 Mikroampere	
„ „ 2	„ „ 25 „	„	„ 15 „	
„ „ 2	„ „ 30 „	„	„ 33 „	ca. 1/15 HP.
„ „ 2	„ „ 35 „	„	„ 45 „	„ 1/15 „
„ „ 2	„ „ 40 „	„	„ 60 „	„ 1/15 „
„ „ 2	„ „ 45 „	„	„ 72 „	„ 1/12 „
„ „ 2	„ „ 55 „	„	„ 85 „	„ 1/10 „
„ „ 4	„ „ 55 „	„	„ 130 „	„ 1/6 „
„ „ 8	„ „ 55 „	„	„ 210 „	„ 1/4 „
„ „ 12	„ „ 55 „	„	„ 250 „	„ 1/3 „

Bei Handdrehung ist die Leistung entsprechend geringer.

Die geringe Steigerung bei mehrscheibigen WIMSHURST-Maschinen ist zum großen Teil darauf zurückzuführen, daß derartige Maschinen mit viel geringerer Tourenzahl laufen müssen, weil sonst das ganze System, wo jede Scheibe einen besonderen Antrieb benötigt, in unzulässige Schwankungen gerät.

Für die HOLTZ-Maschinen nach WOMMELSDORF (vgl. p. 63) gibt dieselbe Firma folgende Daten an:

Ausführung mit einer festen und einer rotierenden Scheibe.

Durchmesser der rotierenden Scheibe	Funkenlänge in Millimeter	Spannung in Volt	Stromleistung in Mikroampere	Kraftbedarf in HP.
45 cm	ca. 180—225	ca. 115000	ca. 250—300	ca. 1/10
55 „	„ 240—275	„ 135000	„ 300—350	„ 1/10
Ausführung mit einer festen und zwei rotierenden Scheiben.				
45 cm	ca. 200—225	ca. 115000	ca. 500—600	ca. 1/8
55 „	„ 240—275	„ 135000	„ 500—600	„ 1/8

[1]) A. TÖPLER, Elektrot. Ztschr. 3. 366. 1882.
[2]) P. VILLARD u. H. ABRAHAM, C. R. 152. 1313. 1911. Für Verf. gilt das p. 60 Anm. 1 Gesagte.

Die Überlegenheit dieser verhältnismäßig einfach gebauten neuen Maschinen über die alten WIMSHURSTschen ist also recht bedeutend.

Noch in anderer, mehr indirekter Weise ist die Bestimmung der an den Elektrisiermaschinen gelieferten Elektrizitätsmenge durchgeführt worden, nämlich durch Zählung der in einer gegebenen Zeit überspringenden Funken zwischen den Maschinenpolen, wenn diese mit einer oder mehreren Leidener Flaschen verbunden sind.

ROSSETTI hat mit einer derartigen Anordnung zunächst durch Vorversuche festgestellt, daß die von ihm benutzte HOLTZsche Maschine bei gleichen äußeren Verhältnissen (Feuchtigkeitszustand, Rotationsgeschwindigkeit, Elektrodenentfernung) stets dieselbe Elektrizitätsmenge gab. Dann konnte er zeigen, daß die zu einer Entladung nötige Elektrizitätsmenge 1. ansteigt mit wachsender Länge der Funkenstrecke, und zwar bis zu Entfernungen von 8 mm ungefähr proportional zur Länge, bei größeren Entfernungen etwas langsamer, 2. bei unveränderter Funkenstrecke umgekehrt proportional ist der Dicke der isolierenden Zwischenschicht der FRANKLINschen Tafeln, wie man das aus Überlegungen über die Kapazität der Tafeln erwarten muß, 3. bei einer Kaskadenbatterie umgekehrt proportional der Flaschenzahl.

Absolute Angaben über die wirklich erzeugten Elektrizitätsmengen gibt ROSSETTI nicht.

Über die Abhängigkeit der entstehenden Elektrizitätsmenge von dem Entladungspotential hat MASCART[1]) Versuche mit einer RAMSDENschen Reibungselektrisiermaschine angestellt. Er schaltet zwischen Maschinenkonduktor und Erde eine LANEsche Maßflasche mit veränderlicher Funkenstrecke ein und zählt die Anzahl n der bei einer Scheibenumdrehung stattfindenden Entladungen. Da er aus anderen Beobachtungen den Zusammenhang zwischen Länge d der Funkenstrecke und dem Entladungspotential V kennt, so bekommt er durch Multiplikation von n und V ein Maß für die eigentliche Leistung der Maschine. Wird V in einem willkürlich gewählten Maße ausgedrückt, so ergibt sich für:

Funkenlänge d in Millimeter	1	2	4	6	8	10	15	20
Funkenzahl n pro Umdrehung	1,6	0,7	0,32	0,22	0,15	0,145	0,094	0,061
Potential V	1	2	4	5,8	6,7	8,3	10,3	11,8
nV	1,6	1,4	1,28	1,27	1	1,2	0,97	0,72

Das Produkt nV nimmt also mit wachsendem Entladepotential ab.

Bei Versuchen mit Influenzmaschinen erhält MASCART ganz ähnliche Resultate. So war z. B. die Elektrizitätsausbeute nV für:

d in Millimeter	HOLTZ-Maschinen mit 2 Scheiben mit Flaschen	HOLTZ-Maschinen mit 2 Scheiben ohne Flaschen	HOLTZ-Maschine mit 1 Scheibe	Maschine von CARRÉ
2	2,28	2,78	1,20	0,41
5	2,24	2,50	1,24	0,40
10	1,93	2,16	1,05	0,34
20	1,53	—	—	—

Die Verminderung der Elektrizitätsausbeute bei wachsender Funkenlänge ist hier etwas geringer als bei der RAMSDENschen Reibungselektrisiermaschine. Auch scheint eine Zuschaltung von Leidener Flaschen günstig zu sein. Da bei höheren Potentialen die Elektrizitätsverluste durch Strahlung, Oberflächenleitung usw. ohne

[1]) E. MASCART, Traité de l'électricité statique 2. 316, Paris 1876.



Leidener Flaschen größer sind als mit solchen, so spricht das dafür, daß die verminderte Ausbeute eben durch diese Verluste bedingt wird. Es ist aber auch möglich, daß bei höheren Spannungen weniger Elektrizität von den Scheiben auf die Konduktoren übergeht, da dann der Spannungsunterschied zwischen den beiden gleichnamig geladenen Körpern nicht mehr so groß ist. Natürlich werden sich die Maschinen verschiedener Konstruktion hier ganz verschieden verhalten.

Nach einer ganz ähnlichen Methode hat WOMMELSDORF[1]) die Abhängigkeit der Stromstärke, der Leistung, sowie des Wirkungsgrades seiner Kondensatormaschinen mit doppelter Drehung von dem Entladepotential V bestimmt. Das Entladungspotential wurde dabei aus bereits bekannten Formeln über die Funkenschlagweite zwischen Kugeln ermittelt, die nutzbare Stromstärke J_n bei einer Umdrehung der Scheibe in der Sekunde aus der Anzahl der Entladungen von Leidener Flaschen bekannter Kapazität (von 300—2500 cm) unter Berücksichtigung des Rückstandes (ca. $^3/_{13}$). Die Nutzleistung ist dann $E_n = J_n \cdot \frac{V}{2}$.

Außerdem wurde die bei erregter Kondensatormaschine zur Überwindung des Widerstandes der elektrischen Kräfte für eine Scheibenumdrehung in der Sekunde aufgewandte Arbeit E_e als Differenz der gesamten durch einen Elektromotor zugeführten Energie und der Leerlaufenergie berechnet. Die vom Motor geleistete Arbeit wurde aus Strom- und Klemmenspannungsmessungen für verschiedene sekundliche Umdrehungszahlen bestimmt. Das Verhältnis η_e der Nutzleistung $J_n \cdot \frac{V}{2}$ zur aufgewandten Arbeit E_e wird als elektrischer Wirkungsgrad bezeichnet. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle und in Figur 48 zusammengestellt; sie beziehen sich auf eine Umdrehung der Scheibe in der Sekunde.

Entlade-potential V in Volt	Nutzbare Stromstärke J_n in Mikroamp. für $n = 1$ in der Sekunde	Nutzleistung $E_n = J_n \cdot \frac{V}{2}$ in Watt	Aufgewandte Leistung E_e in Watt	Wirkungs-grad η_e in Prozent
18800	27,81	0,262	2,08	12,55
29300	28,39	0,416	2,23	18,65
38600	27,90	0,538	2,41	22,38
43900	26,89	0,59	2,47	23,9
48100	26,01	0,623	2,53	24,7
50800	25,80	0,654	2,58	25,4
51800	24,31	0,630	2,574	24,5
58700	23,11	0,677	2,70	25,1
66300	21,60	0,716	2,78	25,7
73700	20,09	0,74	2,89	25,6
85300	19,60	0,837	3,13	26,7
95800	18,11	0,869	3,26	26,7
105200	16,20	0,853	3,39	26,2
111200	16,21	0,888	3,55	25,0
117000	13,11	0,767	3,57	21,5
119600	13,69	0,818	3,69	22,2

Aus der Tabelle bzw. der Figur 48 können wir sehen, daß

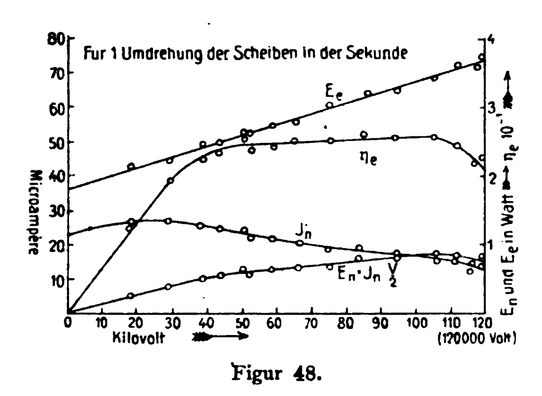
1. die Stromstärke bis zu Entladungsspannungen von ca. 40000 Volt ziemlich konstant ist, und dann mit weiter wachsenden Entladespannungen langsam auf den Wert von 17,8 Mikroampere bei ca. 100000 Volt herabsinkt;

2. die aufzuwendende Leistung E_e linear mit der Entladespannung V wächst;

[1]) H. WOMMELSDORF, Phys. Ztschr. 5. 792. 1904.



3. die Nutzleistung E_n und der elektrische Wirkungsgrad η_e zuerst bis zu 40 000 Volt schnell, sodann nach einem scharfen Knick langsam von 50 000 Volt an geradlinig bis zu ca. 100 000 Volt ansteigt. Bei größeren Spannungen tritt dann wieder ein Kleinerwerden der drei Größen J_n, E_n und η_e ein, wohl bedingt durch die sich dann besonders bemerkbar machenden Verluste durch innere Entladungen und Ausstrahlungen. Bei ein und derselben Maschine wachsen J_n, E_n, η_e nahezu proportional mit der Tourenzahl, während bei Maschinen verschiedener Scheibengröße die bei einer Scheibenumdrehung gelieferte Elektrizitätsmenge J_n für alle Spannungen nahezu proportional dem Quadrat des Scheibendurchmessers ansteigt.



Figur 48.

MASCART[1]) hat die Leistungen verschiedener Maschinen untereinander verglichen, und zwar durch Einschalten einer LANEschen Maßflasche in den Entladungskreis mit einer Funkenstrecke von einem Millimeter Länge. Alle Maschinen werden möglichst auf das Maximum ihrer Leistung gebracht. Als Einheit der Elektrizitätsmenge wurde die von der ersten RAMSDENschen Maschine erzeugte genommen. Es wird nun untersucht, wie die bei einer Umdrehung bzw. die in einer Sekunde erzeugte Elektrizitätsmenge abhängt von der nutzbaren Oberfläche O, d. h. der bei einer Scheibenumdrehung bzw. der in einer Sekunde von sämtlichen Kämmen überstrichenen Oberfläche des Dielektrikums. Wir fassen die von MASCART gegebenen zwei Tabellen in eine zusammen und ergänzen sie durch Berechnungen von ROSSETTI[2]) über die absoluten Stromwerte J.

	d m	l m	A_1	O qm	$\frac{A_1}{O}$	n	A_2	$\frac{A_2}{O}$	J
RAMSDEN I	0,98	0,20	1	2,36	0,42	1	1	0,42	22,2
„ II, größer	1,62	0,27	1,7	4,34	0,39	0,67	1,14	0,26	37,8
„ III, mit Konduktoren	0,98	0,20	1	2,36	0,42	1	1	0,42	22,2
VAN MARUM	0,85	0,15	1,40	1,74	0,80	1	1,4	0,80	31,1
NAIRNE	0,52	0,30	0,18	0,30	0,60	2	0,36	1,20	6,0
HOLTZ, einfach	0,55	0,14	0,45	0,36	1,25	10	4,5	12,8	100
„ doppelt	0,55	0,14	0,86	0,72	1,20	10	8,6	12,3	190
„ zweiter Art	0,30	0,09	0,23	0,24	0,97	10	2,3	9,7	51,1
CARRÉ	0,50	0,18	0,21	0,29	0,72	10	2,1	7,2	33,3
ARMSTRONG	—	—	—	—	—	—	2,4	—	53,3
Induktorium	—	—	—	—	—	—	13,0	—	289
POGGENDORFF, doppelt	0,44	—	—	—	—	—	—	—	126
HOLTZ, zweiter Art	0,42	—	—	—	—	—	—	—	128

Dabei bedeutet d den Durchmesser der Scheibe, l die Länge der Kämme, A_1 die Elektrizitätsmenge pro Scheibenumdrehung, n die Umdrehungszahl pro Sekunde, A_2 die Elektrizitätsmenge pro Sekunde und J den Strom bei maximaler Leistung in Mikroampere.

Die Ergänzung der MASCARTschen Tabellen durch ROSSETTI besteht darin, daß dieser bei einer HOLTZschen Maschine erster Art von gleichen Dimensionen,

[1]) l. c. **2.** 321.
[2]) F. ROSSETTI, Atti dell' Istituto veneto (5) **1.** 615. 1874—75; Nuovo Cim. (2) **14.** 5. 1875.

wie die von MASCART benutzte, und unter den gleichen Bedingungen den Strom in absoluten WEBERschen elektromagnetischen $mm^{1/2} \cdot mg^{1/2} \cdot sec^{-1}$-Einheiten bestimmte und mit Hilfe dieser Zahl die MASCARTschen Angaben über A_2 umrechnete. Wir haben die Stromangaben ROSSETTIs in Mikroampere umgerechnet.[1] Die beiden letzten Beobachtungen der Tabelle stammen übrigens ebenfalls von ROSSETTI.

Aus den Angaben der Tabelle ist die große Überlegenheit der HOLTZschen Maschinen über die alten Reibungselektrisiermaschinen und auch über die ARMSTRONGschen Dampfelektrisiermaschinen ersichtlich. Freilich liefert ein Induktorium von 38 cm Funkenlänge eine noch größere Elektrizitätsmenge. Diese wurde bestimmt, indem das Induktorium mit einer Leidener Flaschenbatterie in Verbindung gebracht und die Anzahl der Funken gezählt wurde, die in einer bestimmten Zeit zwischen den Elektroden einer Funkenstrecke übersprangen. Dann wurde derselbe Versuch bei unveränderter Anordnung mit einer HOLTZschen Maschine wiederholt und aus der Anzahl der jetzt festgestellten Funken ein Vergleichsmaß für die von beiden Maschinen gelieferten Elektrizitätsmengen abgeleitet.

Wie wir schon öfters erwähnten, ist der Feuchtigkeitsgehalt der Luft auf die entwickelte Elektrizitätsmenge von großem Einfluß.[2] Zahlenmäßige Angaben hierüber sind von ROSSETTI gemacht. Er findet für verschiedene relative Feuchtigkeitsgrade

$F =$	0,36	0,49	0,54	0,69
n	2,29	3,05	3,90	4,72
i	23,4	30,8	35,2	38,2
n/i	0,098	0,099	0,111	0,123
$L/i \cdot 10^3$ . .	6,00	5,68	5,15	4,52

Mit zunehmendem Feuchtigkeitsgehalt nimmt also bei gleicher Rotationsgeschwindigkeit n die Stromstärke i und bei gleicher Stromstärke i die aufgewandte Arbeit L ab. Die HOLTZsche Maschine bewahrt also mehr Ökonomie bei feuchtem als bei trockenem Wetter, da eine bestimmte Stromstärke im ersten Fall weniger Arbeit erfordert als im zweiten.

Über die Abhängigkeit der von einer HOLTZschen Maschine zweiter Art erzeugten Elektrizitätsmenge von dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft hat RIECKE[3] Versuche durchgeführt. Er mißt die Intensität des Stromes auf galvanometrischem Wege, während gleichzeitig die Scheiben mit der Hand in möglichst gleichmäßige Bewegung gesetzt werden. So findet er, daß die durch eine Umdrehung der Maschine gelieferte Menge e von positiver Elektrizität bei gleicher Feuchtigkeit im wesentlichen unabhängig von der Umdrehungszahl ist und daß die Abhängigkeit der Elektrizitätsmenge e von der relativen Feuchtigkeit ϱ sich in erster Annäherung darstellen läßt durch den Ausdruck:

$$e \cdot 10^{-5} = 102 - 148\,\varrho^2 \text{ el.-stat. mm-mg-sec-Einheiten.}$$

[1] In Wirklichkeit war diese Umrechnung gar nicht nötig. ROSSETTI hat nämlich infolge eines Versehens den Strom nicht, wie er wollte, in WEBER-Einheiten, sondern in Ampere angegeben.

[2] Natürlich ist auf die entwickelte Elektrizitätsmenge auch der Luftdruck von Bedeutung. Versuche darüber sind von HEMPEL, Wied. Ann. **25**. 487. 1885 angestellt. Er brachte Elektrisiermaschinen mit horizontalen Scheiben in zylindrische gut schließende Metallzylinder hinein, wendete scharfe Trockenmittel an (aus diesem Grunde mußten die Papierbelegungen mit Graphit eingerieben werden) und erhöhte den Luftdruck auf mehrere Atmosphären. Die Anzahl der bei 400 Umdrehungen überspringenden Funken stieg in atmosphärischer Luft von $5^1/_2$ bei Atmosphärendruck auf 31 bei 7 Atmosphären. Bei Herabgehen auf niederen als $^1/_2$ Atmosphärendruck versagte die Maschine völlig. Mit anderen Gasfüllungen wurden ähnliche Resultate erhalten.

[3] E. RIECKE, Wied. Ann. **13**. 255. 1881.



Dem lufttrockenen Zustande entspricht also eine positive Elektrizitätsmenge e_0 von 102 · 10^5 el.-stat. Einheiten. Das ist gleichbedeutend mit einem Strom von 6,8 Mikroampere pro Umdrehung.

Ähnliche Versuche wurden von KRÜGER[1]) mit einer HOLTZschen Maschine erster Art angestellt. Er findet für die gesamte durch den Querschnitt der Leistung gehende Elektrizitätsmenge

$$e = 458 \cdot 10^5 - 6721\, \varrho^2.$$

Hier entspricht also dem lufttrockenen Zustande ein Strom von

14,7 Mikroampere

pro Scheibendrehung.

Untersuchungen über die Abhängigkeit des Stromes bei Veränderung einzelner Apparatteile sind von verschiedener Seite ausgeführt worden. Nach ROSSETTI[2]) nimmt bei einer HOLTZschen Maschine erster Art mit zunehmendem Abstand der festen und beweglichen Scheibe bei gleicher Belastung die Umdrehungszahl etwas zu, dagegen die Stromintensität und die in der Sekunde verbrauchte Arbeit ganz wenig ab. Ob dieses Gesetz allgemeine Gültigkeit hat, erscheint fraglich. Denn WOMMELSDORF[3]) gibt an, daß eine der von ihm gebauten Influenz-(Kondensator-)Maschinen mit Doppeldrehung am günstigsten bei einem Scheibenabstand von 4,5 mm arbeitete und bei Verminderung des Scheibenabstandes auf 2—3 mm nach außen hin nur eine sehr geringe nutzbare Stromstärke und besonders ein geringes Entladungspotential von $^1/_3$ bis $^1/_5$ des Wertes bei 4,5 mm Scheibenabstand zeigte. Jede Maschine hat nach WOMMELSDORF ihren günstigsten Scheibenabstand. Die Verminderung bei zu kleinem Abstand rührt her von schädlichen Ladungen auf der Rückseite der Scheiben und einen dadurch entstehenden Ausgleich im Inneren der Maschine mit starker Ozon bzw. -Untersalpetersäureentwickelung.

SHELDON[4]) fand, daß eine HOLTZ-Maschine bei konstanter Umdrehungsgeschwindigkeit unabhängig vom Abstand der entladenden Spitzen einen Strom konstanter Stärke gibt.

Nach POGGENDORFF[5]) hat die Scheibendicke bei einer HOLTZschen Maschine erster Art wenig Einfluß auf die erregte Elektrizitätsmenge. Nach WOMMELSDORF[6]) besitzen die Influenzmaschinen für jede Entladespannung außer einem „günstigsten Scheibenabstand" eine „günstigste Scheibendicke" und einen „günstigsten Polarisationswiderstand". (Damit ist der Widerstand der Querkonduktorleitung gemeint.) Diese Größen wachsen bei den Maschinen mit Doppeldrehung i. a. mit der Entladespannung im Nutzstromkreise an. Bei gleichbleibender Entladespannung und gleichbleibendem Polarisationswiderstand wächst der günstigste Scheibenabstand mit abnehmender Scheibendicke, die günstigste Scheibendicke mit abnehmendem Scheibenabstand.

Versuche über die Abhängigkeit der Stromstärke bzw. der nutzbaren Energie von der Stellung der Querkonduktoren (Polarisatoren) hat WOMMELSDORF[7]) mit den von ihm gebauten Kondensatormaschinen mit doppelter Drehung ausgeführt. Er stellte den Querkonduktor der vorderen Scheibe in senkrechter Richtung fest ein und maß bei gleichbleibender Entladungsspannung die Stromstärke in Ab-

[1]) R. KRÜGER, Wied. Ann. **22.** 252. 1884.
[2]) F. ROSSETTI, Pogg. Ann. l. c.
[3]) H. WOMMELSDORF, Ann. d. Phys. (4) **15.** 1019. 1904.
[4]) S. SHELDON, Electr. rev. **44.** 251. 1904.
[5]) POGGENDORFF, Pogg. Ann. **152.** 512. 1874.
[6]) H. WOMMELSDORF, Ann. d. Phys. (4) **23.** 601. 1907.
[7]) H. WOMMELSDORF, Ann. d. Phys. (4) **15.** 482. 1904.



hängigkeit vom „Polarisationswinkel", d. h. dem Winkel zwischen dem feststehenden und dem beweglichen Querkonduktor. Mit zunehmendem Polarisationswinkel nahm die nutzbare Stromstärke und die nutzbare Energie bis zu einem Winkel von 30—40° zu, blieb bis zu Winkeln von etwa 70° konstant, um dann plötzlich auf Null herabzugehen. Das gilt für Entladepotentiale von etwa 40000—80000 Volt. Bei größeren Entladepotentialen erreicht die von den Elektroden bei gleichbleibender Tourenzahl gelieferte Stromstärke, sowie der Wirkungsgrad, schon bei kleineren Polarisationswinkeln einen Maximalwert, um nach Erreichung dieser rasch auf Null herabzusinken. Dabei gehört zu den höheren Entladepotentialen ein kleineres, bei noch kleineren Polarisatorwinkeln liegendes Maximum. — Das so gut wie völlige Versagen der Maschine bei ganz kleinen und großen Polarisatorwinkeln rührt von inneren Entladungen in der Maschine selbst her. — Maschinen verschiedener Bauart zeigen natürlich manche Unterschiede untereinander.

Wenn zwischen die Pole einer Elektrisiermaschine ein Galvanometer allein oder ein Galvanometer und ein ziemlich beträchtlicher Widerstand, z. B. eine feuchte Schnur, eingeschaltet wird, so ist kein Unterschied in der wahrnehmbaren Stromstärke festzustellen. Diese Unabhängigkeit der Stromstärke vom äußeren Widerstand wurde bereits 1837 von GAUSS[1]) bei Versuchen mit Reibungselektrisiermaschinen gefunden. POGGENDORFF[2]) bestätigte dies 1868 durch Versuche an einer HOLTZschen Maschine erster Art.

Nach ROSSETTI wird das bloß gelten, wenn der äußere Widerstand klein gegen den der Maschine ist. Sonst wird bei gleicher Drehgeschwindigkeit zu dem kleinen Widerstand in der äußeren Leitung eine größere Stromstärke gehören als zu dem großen; zur Erreichung gleicher Stromstärke ist bei einem großen Widerstand eine größere Drehgeschwindigkeit (Arbeit) auszuüben, als bei einem kleinen. Wird zur Drehung der Scheibe ein durch ein fallendes Gewicht bewegter Rotationsapparat benutzt, so wird bei genügender Vergrößerung des äußeren Widerstandes auch die Stromstärke abnehmen und der Mechanismus sich von selbst den von dem vergrößerten Widerstand geforderten Bedingungen anpassen, d. h. langsamer laufen.

Wir können diese Verhältnisse uns am besten an einem Beobachtungssatz ROSSETTIs klar machen, der bei gleicher Belastung P des Rotationsapparates die Stromstärke i ohne und mit eingeschaltetem Wasserwiderstand w_a von 550 Millionen Ohm bei einer HOLTZschen Maschine erster Art bestimmte. Hier einige der Resultate, die bei einer relativen Feuchtigkeit von 0,698 ermittelt sind:

	$P =$ 16,26		21,26		26,62		31,86	
	n	i	n	i	n	i	n	i
Ohne Widerstand	3,22	24,44	4,72	38,2	5,59	50,1	6,47	60,6
mit „	2,75	13,5	4,05	15,27	5,17	18,7	6,15	22,2

Wir sehen, daß Strom (im Mikroampere) und Rotationszahl n in gleichem Sinne abnehmen. ROSSETTI macht jetzt die Annahme, daß das OHMsche Gesetz auch für Elektrisiermaschinen seine Gültigkeit hat, berechnet das Verhältnis des inneren Widerstandes w_i zum äußeren Widerstand w_a und gibt als Mittelwerte aus verschiedenen Beobachtungssätzen dafür an:

2,053, wenn die Scheibe 2,75 Umdrehungen in der Sekunde macht,
0,898, „ „ „ 4,65 „ „ „ „ „
0,732, „ „ „ 5,17 „ „ „ „ „
0,665, „ „ „ 6,15 „ „ „ „ „

[1]) GAUSS, Resultate des magnetischen Vereins, 1837, p. 13.
[2]) J. C. POGGENDORFF, Pogg. Ann. 134. 596. 1868.



Der innere Widerstand nimmt also mit der Rotationsgeschwindigkeit ab, erst schnell, dann langsam. Trägt man in eine Kurve die Rotationsgeschwindigkeit als Abszisse und die zugehörigen Werte des inneren Widerstandes als Ordinate ein, so kann man aus ihr die Werte des inneren Widerstandes für jede beliebige Rotationsgeschwindigkeit entnehmen. So bekommt man z. B. bei einer Geschwindigkeit von 2 bzw. 7,5 Umdrehungen in der Sekunde für den inneren Widerstand:

2640 bzw. 638 Millionen Ohm.

Da jetzt der Strom in Ampere und der Widerstand in Ohm in jedem Versuchssatze bekannt ist, kann man die elektromotorischen Kräfte in Volt berechnen. Man erhält so für die HOLTZsche Maschine im Maximalfall Spannungen

von 40700 Volt bei 0,69 relativer Feuchtigkeit
bis zu 56200 „ „ 0,35 „ „

Außerdem ist jetzt in jedem Beobachtungssatze die in der Zeiteinheit geleistete nützliche Arbeit in Meterkilogramm und die in derselben Zeit vom Strom geleistete Arbeit $\frac{i^2}{w}$ in Watt bekannt. Werden beide Größen in absolutes Maß (Erg) umgerechnet, so bekommt man für jeden Beobachtungssatz annähernd gleiche Zahlen: ein Beweis, daß die von außen zugeführte nützliche Arbeit sich innerhalb der Elektrisiermaschinen fast ganz in elektrische Energie umsetzt.

Natürlich ist die wirklich für unsere Zwecke nutzbare Energie, die wir z. B. durch Funkenentnahme, Verbindung mit Rotationsapparaten, Einschalten von Entladungsröhren, Galvanometern usw. bedeutend kleiner. Hier hat ROSSETTI[1]) ebenfalls einige Versuche ausgeführt und unter gewissen Annahmen einige einfache Beziehungen abgeleitet. Wir teilen den ROSSETTIschen Beobachtungssatz hier mit, in dem die gewählten Abkürzungen dieselbe Bedeutung wie oben haben. Nur sind für den elektrischen Strom willkürliche Einheiten gewählt worden. ROSSETTI benutzte wieder zur Drehung der Scheibe einer HOLTZschen Maschine den erwähnten Rotationsapparat und maß den Maschinenstrom durch ein direkt ohne Widerstände eingeschaltetes Galvanometer. Er fand:

P	p	m	n	L	i	$A \cdot 10^7$	$\frac{A \cdot 10^7}{L}$
37,06	17,47	19,59	5,88	0,440	21,0	102,20	232
31,86	12,71	19,15	4,69	0,343	16,65	81,2	235
26,62	7,22	18,90	2,92	0,212	10,0	48,0	230
21,46	4,60	16,86	1,53	0,099	4,75	23,2	234

A bedeutet die vom Strom im Galvanometer geleistete Arbeit in Meterkilogramm pro Sekunde und ist proportional der Stromstärke gesetzt. Die Absolutwerte von A wurden bestimmt aus Messungen der vom Strom 1 (in demselben willkürlichen Maße gemessen) geleisteten Arbeit von $487 \cdot 10^{-7}$ mkg pro Sekunde. — Wir sehen, daß die vom Strom bei der Ablenkung des Galvanometers geleistete Arbeit nur einem äußerst geringen, übrigens von der Rotationsgeschwindigkeit unabhängigen Bruchteil der zur Erzeugung der elektrischen Kräfte aufgewandten Energie L entspricht, daß also der größte Teil der Arbeit im Inneren der Maschine selbst verbraucht wird.

Es liegt dies daran, daß der Widerstand des Galvanometers im Vergleich zum Maschinenwiderstand sehr klein ist. Die von einer Funkenstrecke verbrauchte Arbeit werden wir z. B. viel größer finden. Versuche sind hierüber

[1]) F. ROSSETTI, N. Cim. (2) **12. 205.** 1874.

z. B. von TÖPLER mit seiner 20plattigen Influenzmaschine gemacht. Er schaltete zwischen die Pole der Maschine hintereinander eine Funkenstrecke von 5,5 cm Länge und ein Galvanometer ein, bestimmte das Entladungspotential durch Vergleich mit absoluten Angaben Sir WILLIAM THOMSONS über die Funkenlänge zwischen zwei großen Platten zu:

$$V = 24\,900 \text{ mm}^{1/2}\text{-mg}^{1/2}\text{-sec},$$

berechnete aus dem im absoluten magnetischen Maße bestimmten Strome die in der Zeiteinheit durch den Leiterquerschnitt gehende positive Elektrizitätsmenge in mechanischem Maße zu:

$$J = 0{,}0648 \cdot 10^{10} \text{ mm}^{3/2}\text{-mg}^{1/2}\text{-sec}$$

Die bei den Entladungen in der Sekunde auftretende Energie ist also:

$$^1/_2 J \cdot V = 809 \cdot 10^{10} \text{ mm}^2\text{-mg-sec}^{-2} = \text{ca. } 0{,}8 \text{ mkg}$$

Dabei betrug die aufgewandte äußere Arbeit ca. 4 mkg. „Man kann sich deshalb nicht über den betäubenden Lärm wundern, welchen die ungemein raschen Entladungen größerer Leidener Flaschen verursachen, wenn man ihre Belegungen mit den Ausladern verbindet."

Die in einer Funkenstrecke einer 40plattigen TÖPLERschen Maschine verbrauchte Arbeit berechnet RIECKE[1]) auf folgende Weise. Er setzt die Elektrisiermaschine durch einen Motor in Bewegung und bestimmt durch Messung der elektromotorischen Gegenkraft und Stromstärke im Anker des Motors einmal die vom Motor geleistete Arbeit, wenn die Pole der Elektrisiermaschine kurz geschlossen sind, wenn also der ganze in der Maschine erzeugte Strom in dieser selbst verbraucht wird, und dann, wenn eine Funkenstrecke bestimmter Länge eingeschaltet ist, wenn also hier eine intensive Arbeitsentwickelung vor sich gehen kann. Die Differenz beider Arbeiten setzt er gleich der von der Funkenstrecke geleisteten Arbeit und findet:

Funkenstrecke	Arbeit bei einer Umdrehung in Voltampere	Umdrehungszahl	Arbeit in einer Sekunde in Voltampere
2 cm	1,64	12,79	20,97
4 „	2,08	12,65	26,35
6 „	3,27	12,53	41,00
8 „	1,79	12,61	22,59

Beim Übergang von einer Funkenstrecke von 6 cm zu einer solchen von 8 cm erfährt die Arbeit eine sehr erhebliche Verminderung.

Die Resultate prüfte er auf einem anderen, mehr direkten Wege. Er verband nämlich die Pole der Elektrisiermaschine durch große Jodkaliumwiderstände W von $7{,}0 \cdot 10^6$ bzw. $18{,}41 \cdot 10^6$ Ohm und maß die Spannung V an den Enden dieser Widerstände mit einem BRAUNschen Elektrometer, den Strom J durch eine gleichzeitig eingeschaltete Tangentenbussole. Wurden die Pole der Elektrisiermaschine ein wenig auseinander gezogen, so erschien zwischen ihnen ein lebhafter Funkenstrom, durch den hauptsächlich die Entladung hindurchging. Mit zunehmender Entfernung der Pole wuchs der durch den Schließungskreis gehende Strom an und in einer bestimmten Entfernung hörte der Funkenstrom plötzlich auf. Auch wenn man umgekehrt von außen die Maschinenpole näherte,

[1]) E. RIECKE, Wied. Ann. 68. 729. 1899.



setzte in derselben Entfernung der Funkenstrom ein und der Strom im Schließungskreis ging zurück. Die Entfernungen d wurden bei einer bestimmten Umdrehungszahl n der Maschine ermittelt und es ergab sich:

d in Zentimeter	W in Ohm	J in Ampere	V in Volt	n	Arbeit pro Sekunde in Watt	Arbeit pro Umdreh. in Watt
0,30	$7{,}0 \cdot 10^6$	0,001360	9500	14,11	12,90	0,91
0,61	$13{,}4 \cdot 10^6$	0,001216	16900	13,19	20,57	1,56

Die direkt gefundenen Zahlen sind etwas größer als die indirekt gefundenen. Es mag das daher kommen, daß die in der Funkenstrecke aufgebrauchte Arbeit als Differenz der Motorarbeit bei offenen und geschlossenen Maschinenpolen gesetzt ist. Es wäre dann die Voraussetzung gemacht, daß die im Innern der Maschine selbst verbrauchte Arbeit in beiden Fällen gleich groß ist. Das kann man nun nicht unbedingt annehmen. Es ist z. B. möglich, daß bei eingeschalteter Funkenstrecke die Arbeit im Innern der Maschine abnimmt und dadurch ein zu kleiner Wert für die in der Funkenstrecke verbrauchte Arbeit gefunden wird.

Nach einer durchaus anderen Methode, wie die bisher besprochenen, bestimmte BOUCHOTTE[1]) den Zusammenhang zwischen gelieferter Elektrizitätsmenge und aufgewandter Arbeit. Er machte nämlich durch geeignet angebrachte Federn die feste Scheibe einer HOLTZschen Maschine beweglich, so daß sie sich in ihrer eigenen Ebene etwas vor und zurück drehen konnte. Wurde die bewegliche Scheibe in Drehung versetzt, so wurde die feste Scheibe infolge des Reaktionsdruckes der elektrischen Kräfte aus ihrer Ruhelage entfernt. In diese konnte sie durch Verschieben eines Laufgewichts an einem über einer Skala einspielenden Hebelarms zurückgebracht werden. Es war möglich, das zur Kompensation der elektrischen Kräfte nötige Drehmoment D als Produkt des Hebelarmes L und des angehängten Gewichtes P zu berechnen und weiterhin aus der Anzahl der Umdrehungen N in der Minute die in dieser Zeit geleistete Arbeit $A = 2\pi ND$ zu bestimmen. Die während dieser Zeit entwickelte Elektrizitätsmenge wurde gemessen durch die Anzahl Z der zwischen zwei im Abstand von 4 mm voneinander befindlichen Kugeln überspringenden Funken. Dabei wurde gefunden für:

N	Z	A
279	48	424 Grammeter
444	76	674 „
622	106	945 „

Die Funkenzahl, d. h. die entwickelte Elektrizitätsmenge ist also wieder der aufgewandten Arbeit, bzw. der Umdrehungszahl proportional.[2])

Aus einer großen Reihe der bisher durchgesprochenen Versuche folgt, daß eine Proportionalität zwischen Stromstärke und aufgewandter Arbeit, also auch angenähert zwischen Stromstärke und Rotationsgeschwindigkeit vorhanden ist. Es widerspricht dies völlig allen sonstigen Erfahrungen, die man über die Arbeitsfähigkeit der von elektrischen Strömen durchflossenen Systeme gewonnen hat, bei denen stets die geleistete Arbeit proportional dem Quadrat der Stromstärke gefunden ist. Bei diesen Gesetzen wird zu ihrer Erklärung die Gültigkeit des OHMschen Gesetzes:

[1]) BOUCHOTTE, C. R. **70.** 993. 1870.

[2]) Eine ähnliche Methode wie BOUCHOTTE zur Messung der Arbeit schlägt MACH (Wien. Anz. 1883, 5. April, p. 59) vor. Er will die feste Scheibe in horizontaler Richtung trifilar aufhängen und aus dem Ablenkungswinkel bei erregter Maschine das Drehmoment und die pro Sekunde geleistete Arbeit berechnen.

$$e = i w$$

und das JOULEsche Erwärmungsgesetz:

$$A = e i = i^2/w$$

zugrunde gelegt.

Nun ist es aber sehr fraglich, ob wir den Begriff „Widerstand", den wir uns aus Versuchen mit festen und flüssigen Körpern gebildet haben, ohne weiteres auf die Elektrisiermaschinen übertragen können, wo doch ganz sicher die Leitfähigkeitsvorgänge in Gasen eine bedeutende Rolle spielen. Und daß der innere Widerstand einer Elektrisiermaschine — wenn wir diesen Begriff hier beibehalten wollen — sich durchaus anders verhält, wie der innere Widerstand z. B. einer galvanischen Kette, folgt aus den bereits oben erwähnten Versuchen ROSSETTIs, noch denen der innere Widerstand abnimmt mit zunehmender Scheibengeschwindigkeit, also mit zunehmender Stromlieferung. Bei einer galvanischen Kette würden wir lediglich durch Stromentnahme (bei gleicher Temperatur) eine Veränderung des inneren Widerstandes nicht erreichen können.

WIEDEMANN[1]) glaubt, die Proportionalität zwischen Stromstärke und Scheibengeschwindigkeit, bzw. aufgewandter Arbeit durch diskontinuierliche Entladungen erklären können. Daß solche Diskontinuitäten statthaben, kann man tatsächlich durch Betrachtung der Lichterscheinungen an der Scheibe in einem schnell rotierenden Spiegel erkennen. Die sich auf der geladenen Scheibe und den Spitzenkämmen (auch auf denen der Belegung) sich ansammelnden Elektrizitäten können sich erst bei einem ganz bestimmten Entladepotential ausgleichen, das erreicht wird, wenn die Scheibe eine gewisse Entfernung zurückgelegt hat. Wenn die einzelnen Entladungen unabhängig voneinander vor sich gehen, wenn also die Zwischenzeit zwischen zwei Entladungen so groß ist, daß die ionisierte Luft zwischen Kämmen und Scheibe auf ihren ursprünglichen Zustand zurückkehren kann, dann wird bei jeder Entladung die gleiche Elektrizitätsmenge befördert werden und diese muß proportional der Drehgeschwindigkeit der Scheibe sein, weil ja bei größerer Geschwindigkeit ein bestimmtes Stück der Scheibe in kürzerer Zeit überfahren wird.

IV. Kondensatoren.

15. Einleitung. Begriff der „Kapazität".

Jeder isoliert aufgestellte Leiter hat die Fähigkeit, eine bestimmte Elektrizitätsmenge aufzunehmen und sich dabei auf eine bestimmte Spannung aufzuladen. Und zwar muß, im Zustand des elektrostatischen Gleichgewichtes, sich die gesamte Elektrizität auf der Oberfläche des Leiters ansammeln und überall gleiche Spannung haben (sich gewissermaßen unter demselben Druck befinden). Daß nur die Oberfläche ein Sitz der Ladung sein kann, folgt daraus, daß die sämtlichen gleichnamigen elektrischen Teilchen sich untereinander abstoßen und sich möglichst weit voneinander entfernen wollen. Und wäre die Spannung auf der Oberfläche nicht überall gleich, so würden durch Druckunterschiede Bewegungen hervorgerufen werden, und wir hätten eben kein Gleichgewicht. Befindet sich die auf einem Leiter haftende Elektrizität nicht im Gleichgewicht, was z. B. der Fall ist, wenn ein geladener und ungeladener Körper zur Berührung gebracht werden, so wird sich binnen kurzer Zeit ein Gleichgewichtszustand herstellen, bei dem die Elektrizität sich über die Oberfläche beider Körper unter gleicher Spannung verteilt.

[1]) WIEDEMANNs Elektrizitätslehre, l. c.



Die Elektrizitätsmenge e, die man einem bestimmten Körper zuführen muß, damit er auf eine gewünschte Spannung V gebracht werden kann, ist stets der Spannung proportional, d. h. es ist:

$$e = C \cdot V$$

wo C eine Konstante bedeutet und Kapazität des isoliert aufgestellten Leiters genannt wird. Die Kapazität ist natürlich für verschiedene Körper abhängig von deren Form und Größe, aber unabhängig vom Material des Leiters. — Für den Fall einer Kugel können wir die Kapazität leicht berechnen. Um die Einheit der Elektrizität, bzw. e Einheiten von unendlicher Entfernung auf die Kugel vom Radius r zu bringen, ist eine ganz bestimmte Arbeit nötig, die man als Potential (Spannung) auf der Kugeloberfläche bezeichnet. Eine leichte Rechnung ergibt hierfür $1/r$, bzw. e/r. Setzt man nun die Ladung 1, bzw. e, und das Potential $1/r$, bzw. e/r in unsere Kapazitätsgleichung ein, so ist ersichtlich, daß $C = r$ wird, d. h. die Kapazität einer Kugel ist numerisch gleich ihrem Radius und hat die Dimension einer Länge. Im elektrostatischen Maßsystem drückt man die Kapazität eines Körpers in Zentimetern aus, im praktischen Maßsystem durch Farad, wo ein Farad $9 \cdot 10^{11}$ cm des elektrostatischen Maßsystems entspricht. Da die Kapazität von 1 F sehr groß ist, wird vielfach das Mikrofarad (MF.) = 10^{-6} F. = $9 \cdot 10^{5}$ cm als Maßeinheit benutzt.

Die obige Formel für die Kapazität gilt aber nur so lange, als keine Isolatoren oder geladene und ungeladene Leiter in der Nähe der isoliert aufgestellten Kugel sind, wenn also, wie man sich ausdrückt, die Kraftlinien des geladenen Körpers unbeeinflußt ins Unendliche gehen. Wird z. B. einem positiv geladenen isolierten Körper ein zweiter positiv geladener Körper isoliert genähert, so wird die auf den beiden Körpern befindliche Elektrizitätsmenge unverändert bleiben, dagegen die abstoßende Wirkung der gleichnamigen Teilchen eine Vermehrung erfahren, so daß wir unsere obige Formel nur aufrecht erhalten können, wenn C einen kleineren Wert bekommt. Das umgekehrte ist der Fall, wenn wir zwei ungleichnamig geladene Körper einander nähern. Dann wird durch die gegenseitige influenzierende Wirkung aufeinander die Spannung vermindert, und wir müssen C durch einen größeren Wert ersetzen, um wieder den Satz von der unveränderten Elektrizitätsmenge aufrecht zu erhalten. Um nun diese Unbestimmtheiten zu vermeiden, hat man festgesetzt, unter Kapazität eines isolierten Leiters diejenige Elektrizitätsmenge zu verstehen, die der auf das Potential 1 aufgeladene Leiter annimmt, wenn sämtliche in der Nähe befindliche Leiter zur Erde abgeleitet sind.

Bei vielen praktischen Versuchen wird man möglichst große Elektrizitätsmengen bei einer bestimmten unveränderlichen Spannung aufspeichern, also Apparate von möglichst großer Kapazität benutzen wollen. Solche Apparate erhielt man durch möglichst nahes Aneinanderbringen zweier ähnlicher Leiterflächen, von denen die eine die „Kondensatorplatte" zur Erde abgeleitet, die andere die Kollektorplatte mit Elektrizität beladen wird. Die ganze zur Aufspeicherung von Elektrizität dienende Vorrichtung nennt man einen „Ansammlungsapparat" oder „Kondensator".

16. Kondensatoren einfacher Form. Schaltungsweisen.

Ein Kondensator einfachster Form besteht aus zwei einander im Abstand c einander gegenüberstehenden Metallplatten von der Größe S. Ist Luft zwischen ihnen, so ist die Kapazität:

$$C = \frac{S}{4\pi c}$$

Die Kapazität wächst also proportional dem Flächeninhalt S der einen Plattenseite und umgekehrt proportional der Entfernung c. Übrigens gilt die Formel nur so lange c klein gegen S ist.

Befindet sich Glas, Ebonit oder ein anderes Dielektrikum zwischen den ebenen Platten, so wird die Kapazität:

$$C = K \cdot \frac{S}{4 \pi c}$$

wo K die Dielektrizitätskonstante des Isolators bedeutet. Eine derartige Form des Kondensators ist zuerst von FRANKLIN[1]) angegeben worden und wird nach ihm FRANKLINsche Tafel genannt (Figur 49). Da K für Luft den Wert $= 1$ hat[2]) und K für fast alle gasförmigen, flüssigen und festen Substanzen größer ist als 1, so wird das Dazwischenbringen einer isolierenden Schicht zwischen die Kondensatorplatten die Kapazität stets vergrößern. So kann man z. B. durch das Einsetzen geeigneter Glasplatten von der Dielektrizitätskonstante 8 in den Spalt eines Luftkondensators seine Kapazität um das 8 fache steigern.



Figur 49.

Eine weitere Steigerung der Kapazität ist durch eine Vergrößerung der nutzbaren Oberfläche möglich. Man kommt hier aber sehr bald an eine Grenze, da sehr große Glasplatten z. B. zu unhandlich werden. Durch Nebeneinander(Parallel-)schalten verschiedener Kondensatoren, d. h. durch Verbindung der positiv geladenen Belegungen untereinander und ebenso der negativ geladenen, erreicht man aber leicht eine genügende Vergrößerung der Oberfläche. Die Kapazität des ganzen Systems ist dann gleich der Summe seiner einzelnen Teile. Man kann hier eine sehr einfache Anordnung treffen, daß man eine ebene Schicht des Dielektrikums (z. B. Glas, Glimmer, paraffiniertes Papier usw.) abwechselnd mit dünnen Stanniolblättern aufeinander legt und durch geeignete Schaltvorrichtung das 1., 3., 5. Stanniolblatt und ebenso das 2., 4., 6. Stanniolblatt untereinander verbindet.

Schließlich kann man durch Verkleinerung des Abstandes c eine Vergrößerung der Kapazität erzielen. Man ist aber hier an gewisse Grenzen gebunden, da für genügend hohe Spannungen ein Funkenübergang zwischen den Belegungen stattfindet. Namentlich macht sich diese Erscheinung bei Luftkondensatoren, die sonst ihre großen Vorzüge vor anderen Kondensatoren besitzen, störend bemerkbar. Man muß hier, um bei Atmosphärendruck mittelgroße Kapazitäten zu bekommen, schon zu sehr großen Dimensionen der Apparate übergehen. Werden die dielektrischen Schichten der Kondensatoren mit festem Zwischenmittel durchschlagen, so sind die Kondensatoren für eine weitere Benutzung unbrauchbar, da die Durchschlagsstelle eine leitende Brücke zwischen den beiden Belegen bildet.

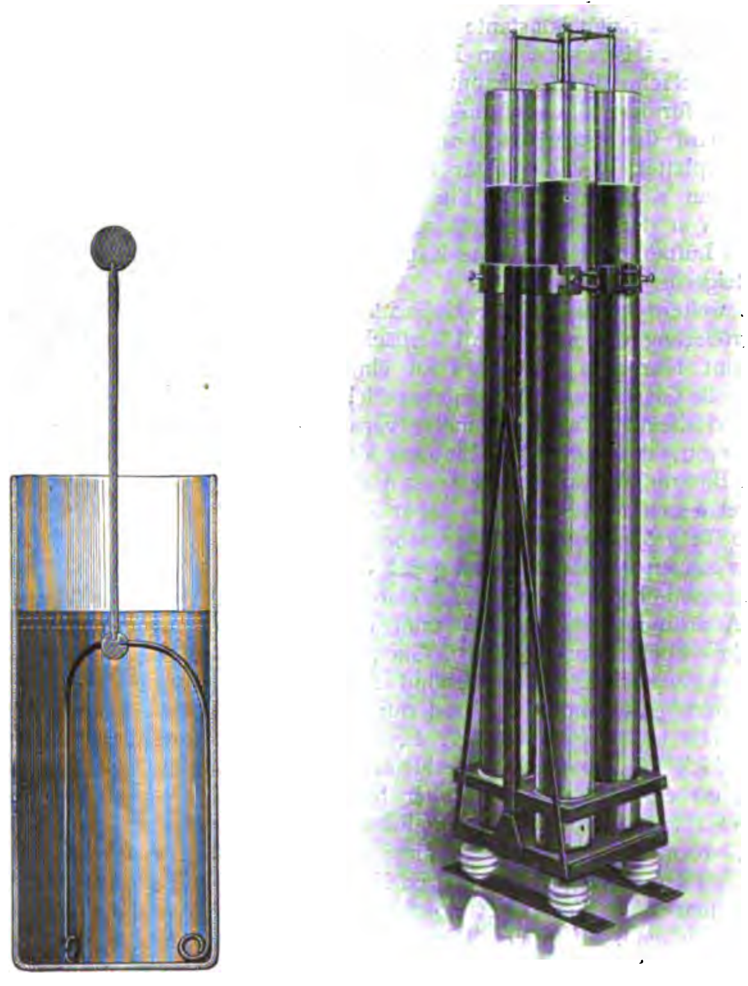
Für praktische Versuche mit hohen Spannungen hat sich in den physikalischen Instituten wegen ihrer größeren Handlichkeit eine etwas veränderte Form der FRANKLINschen Tafel eingeführt: die Leidener oder KLEISTsche Flasche (entdeckt im Jahre 1745 von KLEIST[3]) in Kammin, und unabhängig davon ein

[1]) BENJAMIN FRANKLIN, Sämtl. Werke (deutsch), Bd. 1, p. 48, Dresden 1780.

[2]) Bei genaueren Messungen bezieht man sich auf die Dielektrizitätskonstante des leeren Raumes und setzt diese gleich 1; doch kommt für die meisten Messungen der etwas größere Wert $K = 1{,}0006$ für Luft nicht in Betracht.

[3]) KLEIST, Versuche u. Abh. d. Naturf. Ges. in Danzig 2. 407, 11. Okt. 1745.

Jahr später von CUNAEUS in Leiden). Wir geben in Figur 50 den Durchschnitt durch eine Leidener Flasche nach der Ausführungsform von WEINHOLD[1]). Sie besteht aus einem unten geschlossenen zylindrischen Glasgefäß, das außen und innen mit einer Belegung von Stanniol überzogen ist. Die innere Belegung ist mit einer Elektrode verbunden, die ein Stück über den Flaschenhals herausragt und in eine Kugel endigt. Das Stanniol darf natürlich nicht bis zum Rand gehen, da sonst Funkenübergänge zwischen den beiden Belegungen stattfinden;



Figur 50. Figur 51.

außerdem muß durch Lackieren der fast stets etwas hygroskopischen und deshalb leitenden Glasoberflächen für gute Isolation Sorge getragen werden. Der Vorteil der Leidener Flaschen gegenüber den FRANKLINschen Tafeln besteht nicht nur in einer größeren Handlichkeit, sondern auch darin, daß der Elektrizitätsverlust bei der FRANKLINschen Tafel wegen der vielen Ecken und Kanten bedeutend größer ist als bei den Leidener Flaschen.

Man kann die Leidener Flaschen natürlich gerade so wie die FRANKLINschen Tafeln einander parallel schalten, indem man sämtliche inneren und äußeren

[1]) A. F. WEINHOLD, Physikalische Demonstrationen, 4. Aufl., p. 700, Fig. 465.

Belege untereinander verbindet (Flaschenbatterie). Wir geben in Figur 51 hier die Abbildung einer solchen parallel geschalteten Flaschenbatterie, bei der Leidener Flaschen moderner Ausführung (Höhe groß gegen Durchmesser) verwandt sind. Die äußeren Flaschenbelegungen sind untereinander durch die an einer eisernen Schiene sitzenden Außenanschlüsse, die Innenbelegungen untereinander durch die Innenanschlüsse und Messingschienen verbunden.[1])

Es ist aber noch eine andere Schaltung möglich, daß man nämlich die äußere Belegung des einen Kondensators mit der inneren Belegung des jedesmal nächsten Kondensators verbindet und auf diese Weise die sog. „Kaskadenschaltung" (Franklin 1784) oder „Serienschaltung" herstellt. Da die Elektrizitätsmenge auf jedem Kondensator dieselbe und die Summe der Potentialdifferenzen der einzelnen Kondensatoren gleich der Potentialdifferenz zwischen Anfang und Ende der Reihe ist, so folgt aus unserer obigen Definitionsformel der Kapazität, daß der reziproke Wert der Gesamtkapazität gleich sein muß der Summe der reziproken Werte der Einzelkapazitäten. Sind z. B. n Kondensatoren von gleicher Kapazität C hintereinander geschaltet, so ist die Summe der reziproken Kapazitäten n/C und folglich die Gesamtkapazität C/n.

Will man mit möglichst hohen Spannungen arbeiten, so wird man zunächst mit einer zur Verfügung stehenden Spannungsquelle, etwa einer Elektrisiermaschine oder einer Hochspannungsakkumulatorenbatterie, die Kondensatoren bei Parallelschaltung laden, dann durch eine Umschaltvorrichtung die Kaskadenschaltung herstellen und die Entladung einleiten.

Auf diesem Prinzip hat Planté[2]) seine sogenannte „rheostatische Maschine" konstruiert. Die Belegungen einer jeden von vielen nebeneinanderstehenden Franklinschen Tafeln führen zu zwei Kontaktfedern; die Kontaktfedern zweier einander entsprechenden Belegungen sind so angeordnet, daß die mit der zweiten Belegung des n-ten Kondensators verbundene Kontaktfeder der mit der ersten Belegung des $(n+1)$-ten Kondensators verbundenen Feder gerade gegenübersteht. Bei Ladung berühren die Kontaktfedern zwei auf der Oberfläche eines langen Hartgummizylinders parallel zur Zylinderachse hinlaufende Metallstreifen, die mit einer Hochspannungsbatterie in Verbindung stehen. Durch den Hartgummizylinder gehen außerdem in einer Ebene von 90^0 zu der Ebene der beiden Metallstreifen senkrecht zur Zylinderachse Metalldrähte hindurch, die eine Verbindung der entgegengesetzt geladenen Platten zweier benachbarten Kondensatoren und damit eine Schaltung auf Spannung (Kaskadenschaltung) ermöglichen. Nun kann der Hartgummizylinder in schnelle Rotation versetzt und an den beiden Endklemmen eine hohe Spannung abgenommen werden. — Die Plantéschen Maschinen haben sich nicht eingebürgert, wohl aus dem Grunde, daß eine genügende Isolation der Oberfläche des rotierenden Hartgummizylinders nicht zu erreichen ist.

17. Luftkondensatoren.

Außer diesen nach dem Prinzip der Leidener Flasche oder der Franklinschen Tafel gebauten Kondensatoren, die mehr zu Demonstrationsversuchen dienen sollen, braucht man in physikalischen Instituten Kondensatoren zu Meßzwecken. Wenn es auf sehr genaue Messungen ankommt, so benutzt man Kondensatoren mit Luft, allenfalls Paraffin, als Zwischenmittel. Für viele Fälle genügen auch Kondensatoren mit Glimmer oder paraffiniertem Papier als Dielektrikum. Freilich haben diese Substanzen, gerade so wie Glas und Hartgummi, wegen des dielektrischen Rückstandes und der Oberflächenleitfähigkeit manche Nachteile.

[1]) Die Figur 51 ist dem Katalog von Dr. Erich F. Huth, G. m. b. H., vorm. Kunsch & Jaeger, Erdmannshof, Berlin SO. 26, entnommen.
[2]) G. Planté, C. R. 85. 794. 1877.



Die Kondensatoren mit Luft als Zwischenmittel können wir einteilen in solche, bei denen sich die Kapazität direkt aus den geometrischen Verhältnissen berechnen läßt, und solche, bei denen sie durch Messungen erst bestimmt werden muß. Beide Gruppen bezeichnet man, wenn die einzelnen Teile unbeweglich gegeneinander angeordnet sind, wohl als Normalkondensatoren. Außer diesen Luftkondensatoren gibt es noch Luftkondensatoren mit veränderlichem Meßbereich, die innerhalb weiter Grenzen benutzt werden können.

a) Normalkondensatoren berechenbarer (kleinerer) Kapazität.

1. **Kugel.** Diesen einfachsten Normalkondensator haben wir bereits bei der Definition der Kapazität kennen gelernt. Kohlrausch und Weber[1]) haben mit einer an einem Seidenfaden aufgehängten Kugel die Kapazitäten anderer Leiter bestimmt. Ein Nachteil dieses Standards ist seine geringe Kapazität, da man wegen Einfluß der Wände mit nur verhältnismäßig kleinen Ausführungen arbeiten kann.

2. **Kugelkondensator.** W. Thomson hat deshalb zwei konzentrisch ineinandersitzende Kugeln benutzt. Die Kapazität der inneren Kugel bei Ableitung der äußeren zur Erde ist:

$$C = \frac{r \cdot r'}{r' - r} = \frac{r r'}{a}$$

wenn $a = r' - r$ den Abstand der beiden Kugelflächen bedeutet. Durch Vergrößerung von r und Verkleinerung von a kann man hier Kapazitäten von der Größenordnung 1000 cm bekommen; doch ist die technische Schwierigkeit in der genauen Zentrierung zweier derartigen Kugeln sehr groß.

3. **Ebene Metallplatten.** Dagegen besitzt ein Kondensator aus zwei in einem geringen Abstand a gegenüberstehenden Metall- bzw. versilberten Glasplatten den Vorteil, daß eine Prüfung auf Ebenheit der Flächen leicht durchzuführen ist und außerdem der Abstand direkt oder durch Zwischenschieben von isolierenden Blättchen bekannter Dicke genau ausgemessen werden kann. Eine strenge Formel kann man freilich nur für unbegrenzt große Platten aufstellen; für Platten begrenzter Größe hat man Randkorrektionen anzubringen. So ist z. B. für einen Kreisplattenkondensator vom Radius r, wenn a sehr klein ist, angenähert:

$$C = \frac{r^2}{4a}$$

und genauer:

$$C = \frac{r^2}{4a} + \frac{r}{4\pi}\left(\lg \text{nat} \frac{16\pi r(a+d)}{a^2} + 1 + \frac{d}{a} \lg \text{nat} \frac{a+d}{d}\right)$$

wo d die Plattendicke bedeutet.[2])

4. **Schutzringkondensator.** Eine wesentlich geringere Korrektion ist anzubringen, wenn man den Kondensator nach dem Schutzringprinzip baut[3]), d. h. einer ausgedehnten zur Erde abgeleiteten Platte eine Kreisplatte isoliert gegenüberstellt und diese mit einem in derselben Ebene gelegenen Metallring, dem Schutzring, umgibt, dessen innerer Radius r' ein wenig größer als der der Kollektorplatte r ist. Kreisplatte und Metallring werden auf dasselbe Potential V aufgeladen. Für die auf der Kreisplatte befindliche Ladungsmenge gilt dann angenähert:

$$e = \frac{(r + r')^2}{16a} \cdot V$$

---

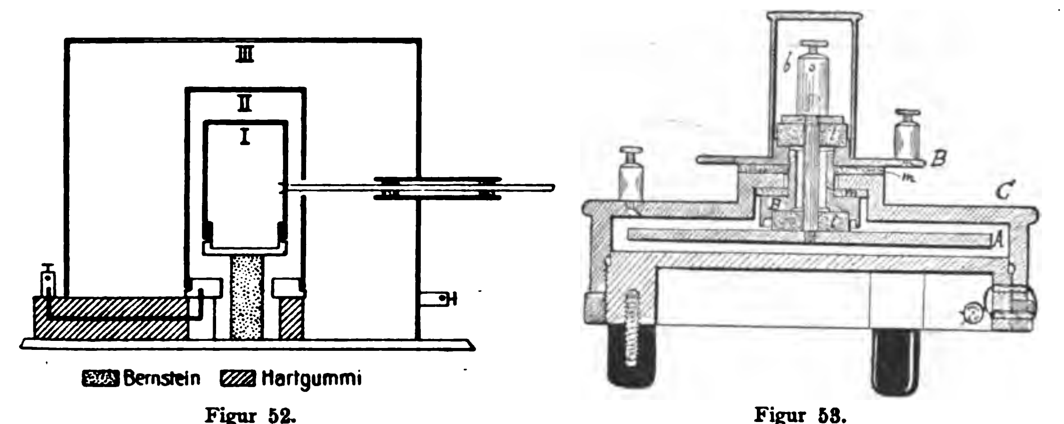
[1]) R. Kohlrausch und W. Weber, Pogg. Ann. **99.** 10. 1856.
[2]) G. Kirchhoff, Ges. Abh., p. 112.
[3]) Vgl. W. Thomson, Rep. of the British Association, Dundee 1867.

oder genauer:
$$e = \left[\frac{(r+r')^2}{16\,a} - \frac{r+r'}{2\pi}(\beta \operatorname{tg} \beta + \lg \operatorname{nat} \beta)\right] \cdot V$$
wo $b = r' - r$ klein gegen die Plattendicke angenommen ist und $\beta = \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{1}{2}\frac{b}{a}$ bedeutet.[1]) MAXWELL[2]) gibt für den Schutzringkondensator eine andere Formel an.[3])

5. **Zylinderkondensator.** Ein Zylinder von der Länge l und dem Radius r, der sich konzentrisch innerhalb eines geerdeten äußeren Zylinders vom Radius $r + a$ befindet, hat, wenn l sehr groß gegen r ist, die Kapazität:
$$C = \frac{1}{2}\,\frac{l}{\lg \operatorname{nat}(1 + a/r)}$$
Ist a klein gegen r, so wird:
$$C = \frac{1}{2}\,\frac{l\,r}{a}$$
Man richtet den inneren Zylinder vielfach zum Auswechseln oder Verstellen ein, um aus der Differenz der Ablesungen den richtigen Wert für die Kapazität der Längendifferenz der beiden Zylinder bzw. des verschobenen Stückes zu bekommen.

b) Sekundäre Normalkondensatoren kleinerer Kapazität.

Die eben besprochenen Kondensatoren, bei denen man die Kapazität direkt aus den geometrischen Dimensionen berechnet, müssen äußerst genau gearbeitet sein, um genügend genaue Resultate zu geben. Für Laboratoriumszwecke ist es deshalb praktischer, sich „sekundärer Normalkondensatoren" zu bedienen, die sich mit verhältnismäßig einfachen Mitteln stabil herstellen lassen. Solche Gebrauchskondensatoren muß man sich dann natürlich eichen.



Figur 52. Figur 53.

6. **Der Harmssche Kondensator**[4]) ist eine praktische Form eines solchen Kondensators von der Kapazität = ca. 49 cm. Er besteht, wie Figur 52 zeigt,

---

[1]) KIRCHHOFF, l. c.

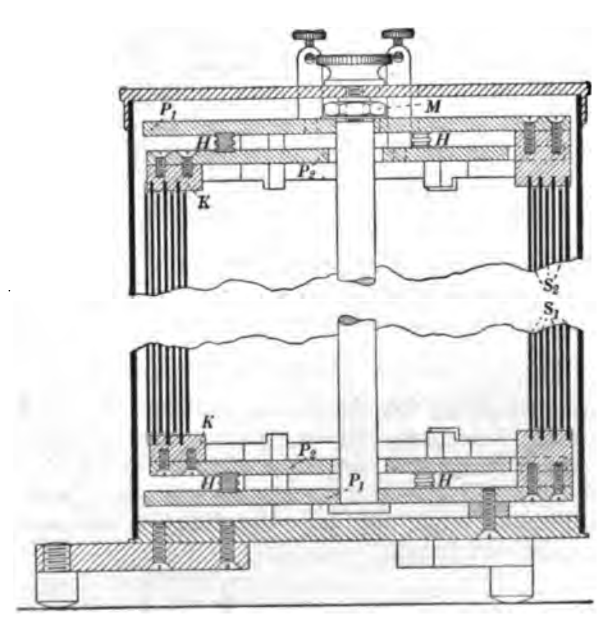
[2]) J. CL. MAXWELL, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus, deutsche Ausgabe, Bd. I, p. 365.

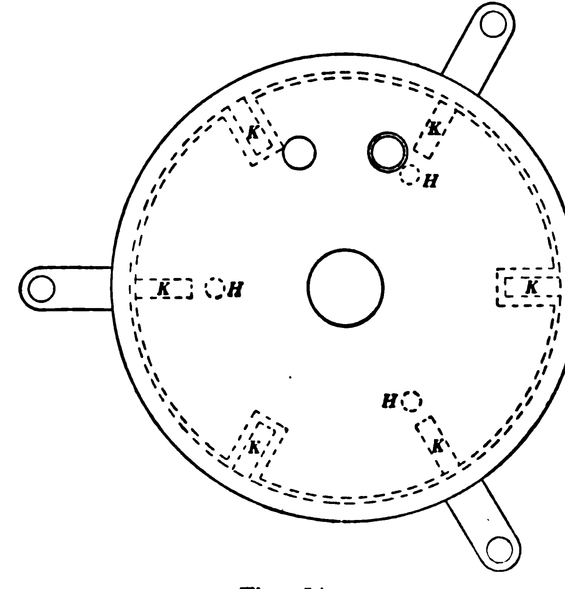
[3]) Daß die KIRCHHOFF-MAXWELLschen Formeln eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment geben, ist von verschiedenen Seiten nachgewiesen worden. Eine besonders sorgfältige Untersuchung liegt von R. MAGINI (Rend. Acc. dei Linc. **15.** 6. 270. 308. 442. 1908) vor, der nach einer elektrostatischen Methode die Kapazitäten eines kreisförmigen und eines elliptischen Kondensators miteinander, sowie die Kapazität dieser Kondensatoren mit und ohne Schutzring verglich. Er fand eine gute Übereinstimmung mit den Formeln von KIRCHHOFF und MAXWELL; allerdings waren die Abstände zwischen den Belegen der geprüften Kondensatoren nie größer als 1 cm, während die Oberflächen ca. 600 cm groß waren.

[4]) F. HARMS, Physik. Ztschr. **5.** 47. 1904.

aus drei ineinander befindlichen Messingzylindern, von denen der mittlere (II) durch eine konstante Spannungsquelle aufgeladen, der äußere zur Erde abgeleitet und der innere mit dem Apparat verbunden wird. Namentlich für die Kapazitätsbestimmung von Blattelektrometern ist der HARMSsche Kondensator sehr geeignet.

7. Einen **Plattenkondensator** haben **Moulin** und **Beaudouin**[1]) als sekundären Etalon von etwa 80 cm Kapazität gebaut. Er ist in Figur 53 abgebildet, in der *A* die durch die beiden Bernsteinstücke gehaltene innere Elektrode, *BB* das Schutzstück, *m m* isolierende Glimmerstücke und *C* die äußere Elektrode (gleichzeitig Schutzkasten) bedeutet. *C* ist von der Unterlage durch drei Hartgummifüße isoliert und kann deshalb ohne Gefahr auf hohe Spannungen gebracht werden.





Figur 54.

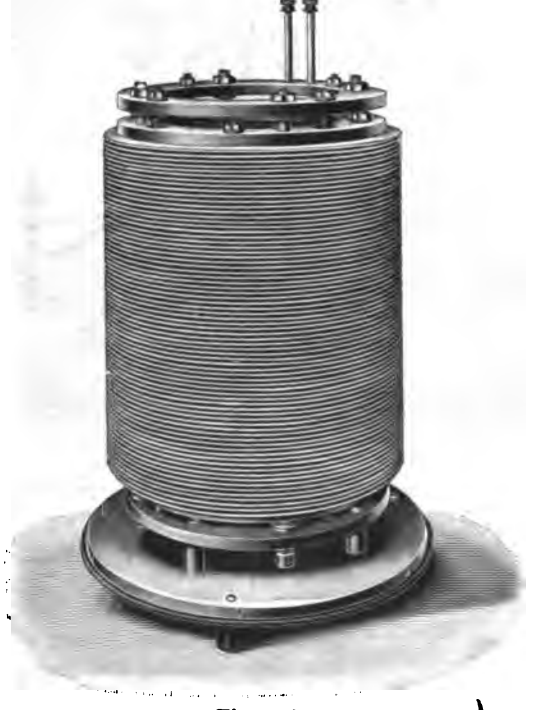
c) Sekundäre Normalkondensatoren größerer Kapazität.

Die bisher besprochenen Kondensatoren haben eine Kapazität, die etwa zwischen 1 und 1000 cm liegt. Für größere Kapazitäten sind z.B. von MUIRHEAD[2]) Zylinderkondensatoren mit 24 Zylindern von 0,8 mm Wandstärke gebaut, deren äußerster 80 cm hoch war und einen äußeren Durchmesser von 15 cm hatte. W. THOMSON[3]) gibt einen Plattenkondensator an, bei dem 22 bzw. 23 koaxiale, quadratische Metallplatten von 10,13 cm Kante im Abstand von je 0,301 cm parallel zueinander verbunden sind, so daß die beiden Systeme einen Winkel von 45° zueinander bilden. Die Kapazität beträgt 1038 cm. Die Physikalisch-technische Reichsanstalt hat neuerdings sich ebenfalls mit der Herstellung von Normalkondensatoren

[1]) M. MOULIN und CH. BEAUDOUIN, Le Radium **5.** 143. 1908.
[2]) Vgl. GLAZEBROOK, Rep. of British Association, Leeds 1890, p. 102; Lum. électr. **38.** 380. 1890.
[3]) W. THOMSON, Lum. electr. **45.** 139. 1892.

größerer Kapazität beschäftigt. Wir geben die Maße, Konstanten und Abbildungen von drei Kondensatoren an, die nach Angaben GIEBES[1]) gebaut und von ihm ausgemessen sind. Wegen der ausführlicheren Beschreibung verweisen wir auf die Originalabhandlung.

8. **Zylinderkondensator**: Sieben konzentrische Messingrohre von 50 cm Höhe und 1 mm Wandstärke, deren äußerstes 14 cm Durchmesser hat, sind mit einem Luftzwischenraum von 1 mm angeordnet. Wie aus dem Durchschnitt Figur 54 zu erkennen ist, sind je vier, bzw. je drei Zylinder einander parallel geschaltet, und zwar in der Weise, daß die vier, bzw. drei Zylinder des System S_1, bzw. S_2 durch je 2 · 8 Metallkämme K und die Messingplatten P_1 P_1, bzw. P_2 P_2 in der richtigen Entfernung gehalten werden. Die Isolation der beiden Systeme voneinander wird oben und unten durch je drei Hartgummisäulen H erreicht. Die Kapazität ist ca. 0,0109 MF. = 9810 cm, das Gewicht 19 kg, die Gesamthöhe etwa 70 cm.



Figur 55.

9. **Plattenkondensator**: 71 horizontal angeordnete runde Magnaliumplatten von 20 cm Durchmesser und 1 mm Dicke sind jedesmal durch einen Luftzwischenraum von 2 mm getrennt. Es sind je 35, bzw. je 36 Platten durch je vier vertikale Messingstangen und je zwei Rotgußringe untereinander verbunden. Die Rotgußringe der beiden Systeme werden durch je vier in verstellbaren Fassungen ruhende Bernsteinsäulen voneinander isoliert und in richtiger Entfernung gehalten. In Figur 55 ist eine Abbildung des fertig aufgebauten Apparates gegeben. Die Kapazität beträgt ca. 0,01 MF. = 9000 cm, das Gewicht 17 kg, die Gesamthöhe 30 cm.

10. **Plattenkondensator**: 107 Platten gleicher Ausführung wie bei dem beschriebenen Kondensator, doch Luftzwischenraum bloß 1 mm. Deshalb Schwierig-

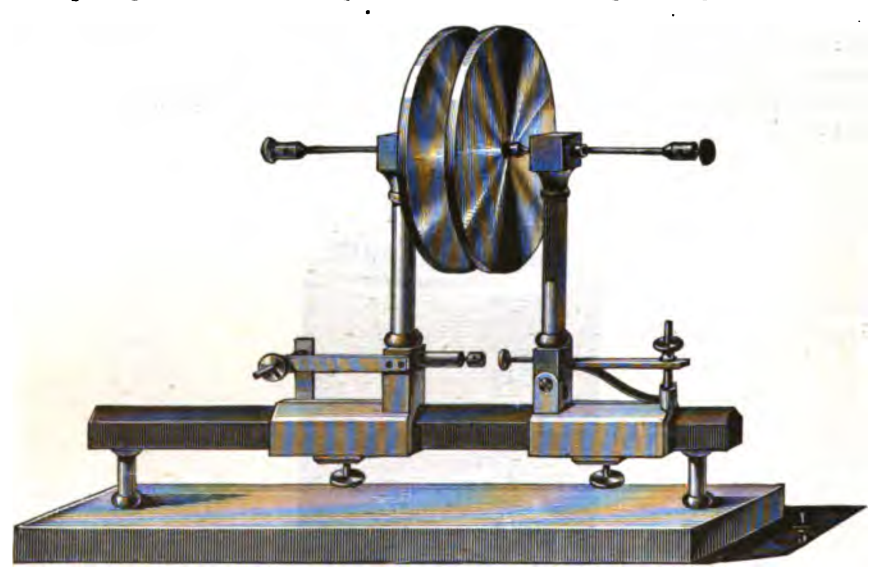
[1]) E. GIEBE, Ztschr. f. Instrk. 29. 269 u. 301. 1909.

keit der Isolation, die nur durch scharfes Trocknen mit metallischem Natrium zu erreichen war. Kapazität = ca. 0,08 MF. = 27000 cm, Gewicht 19 kg, Gesamthöhe 80 cm.

Alle scharfen Kanten und Ecken wurden bei diesen Kondensatoren zur möglichsten Vermeidung der Spitzenwirkung sorgfältig abgerundet.

d) Meßkondensatoren stetig veränderlicher Kapazität.

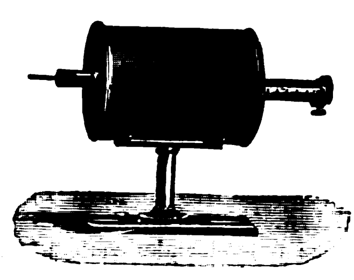
11. **Der Kohlrauschsche Plattenkondensator**[1]) besteht aus zwei großen runden plan geschliffenen Metallplatten, die zueinander parallel gestellt und durch



Figur 56.

eine geeignete Schlittenführung in eine genau meßbare Entfernung gebracht werden können. Abbildung siehe Figur 56.

12. **Der Gerdiensche Kondensator**[2]) (Figur 57) erlaubt eine kontinuierliche Veränderung der Kapazität zwischen 20 und 500 cm. Innerhalb eines zylindrischen Metallgehäuses *G* befinden sich zwei Systeme konaxialer Röhren *r'* und *r''*, von denen das erste mittelst des Bernsteinstopfens *B* isoliert und mit dem Gehäuse durch das Rohr *R* fest verbunden ist. Durch den kurzen Rohransatz *A* hindurch, der durch einen Deckel verschlossen werden kann, führt zentrisch aus dem Gehäuse heraus der Draht *D*, durch den die Zuleitung zum isolierten System *r'* ermöglicht wird. Das zweite System *r''* ist dauernd mit dem Gehäuse in leitender Verbindung und kann auf dem Rohr *R* parallel der Achse verschoben werden. Die Verschiebung erfolgt von außen mittels des Rohres *R'*, das im Inneren des Rohres *R* gleitet und durch einen in *R* angebrachten Schlitz hin-



Figur 57.

[1]) R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 72. 353. 1847.

[2]) H. Gerdien, Physik. Ztschr. 5. 294. 1904. — Der Apparat ist in der hier angegebenen Ausführungsform von der Firma Spindler & Hoyer in Göttingen zu beziehen. Von derselben Firma wird dieser Apparat auch in größerer Ausführung (Kapazität bis zu 3000 cm) mit senkrecht zueinander mit Zahn und Trieb verschiebbaren Röhren gebaut.

durch mit dem Röhrensystem r'' verschraubt ist. Die Verschiebung kann an einer auf das Rohr R' geteilten Skala an dem Nonius N abgelesen werden.

Der Kondensator ist auf Dreifuß montiert.

18. **Der Drehkondensator** wurde von **Koepsel** für die Gesellschaft für drahtlose Telegraphie um 1900 herum angegeben und ist seitdem von verschiedenen Firmen[1]) verbessert und von zahlreichen Seiten aus namentlich zu Versuchen aus dem Gebiete der drahtlosen Telegraphie benutzt worden. Er besteht aus einem feststehenden Plattensatz paralleler halbkreisförmiger Platten,





a b c

Figur 58.

die alle in derselben Entfernung angeordnet sind. In die Zwischenräume dieses Plattensatzes kann ein zweiter, dem ersten konzentrischer Plattensatz hineingedreht werden, der in ganz ähnlicher Weise auf einer drehbaren Achse angeordnet ist. Wir geben hier die Abbildung eines Seibtschen Präzisionsplattenkondensators, bei dem das drehbare System aus einem einzigen Aluminiumkörper herausgearbeitet ist (Figur 58 a, b, c). Er gestattet eine Veränderung der Kapazität zwischen 200 und 2000 cm. Die meisten Drehkondensatoren sind auch zur Füllung mit einer isolierenden Flüssigkeit (am besten scharf getrocknetes Paraffinöl) eingerichtet.[2])

18. Paraffin- und Glimmerkondensatoren.

Wie wir bereits erwähnten, ist Paraffin der einzige bisher näher untersuchte feste Isolator, der keine Rückstandserscheinungen zeigt. Es liegen hierüber Untersuchungen von Arons, Kleiner, Malclès[3]) u. a. vor. Eine sehr praktische Form eines Paraffinkondensators gibt Kleiner (l. c.) an. Auf einer Paraffinbasis

---

[1]) Z. B. Siemens & Halske, C. Lorenz A.-G., Hans Boas, Dr. E. F. Huth, sämtlich in Berlin.

[2]) R. Gans, Ann. d. Phys. (4) **20.** 319, Figur 5. 1906, gibt einen Kondensator mit veränderlicher Kapazität an, bei dem zwei ebene Plattensätze meßbar und parallel zu- und ineinander verschoben werden.

[3]) L. Arons, Wied. Ann. **35.** 291. 1888; A. Kleiner, Arch. d. Gen. (4) **2.** 527. 1897; L. Malclès, C. R. **144.** 264. 1907.

(Schmelzpunkt 76°) werden 14 konzentrische Rinnen in Abständen von 2 mm eingeschnitten und dann in diese 14 koaxiale Zylinder aus dünnem Kupferblech von ca. 18 cm Höhe eingesetzt. Die geraden und die ungeraden Zylinder sind durch einen Draht verbunden. Das System wird in geschmolzenes, vorher filtriertes und evakuiertes Paraffin (Schmelzpunkt 42°) getaucht und die Erstarrung langsam von unten nach oben bewerkstelligt. Die Kapazität ist ca. 0,008 MF. = 2700 cm.

Die Kapazität der bisher beschriebenen Meßkondensatoren beträgt im höchsten Falle 0,03 MF. = 27000 cm. Will man noch größere Kapazitäten haben, so würden die Luft- und Paraffinkondensatoren zu unhandlich werden und man muß sich schon mit Glimmerkondensatoren oder Kondensatoren aus paraffiniertem





Figur 59.



Figur 60.

Papier begnügen. Freilich muß man bei solchen Kondensatoren auf Versuche mit hohen Spannungen verzichten, da die dünnen isolierenden Zwischenschichten leicht durchgeschlagen werden. Glimmerkondensatoren werden von verschiedenen Firmen in der Größe von 0,001—1 MF. ausgeführt; es werden ihnen oft ähnliche äußere Formen gegeben, wie den bekannten Widerstandskästen. So ist z. B. in Figur 59 ein Glimmerkondensator abgebildet, der vier Abteilungen von 0,1, 0,2, 0,2, 0,5 besitzt und Kapazitäten von 0,1—1 MF. mit je 0,1 MF. Unterschied zu stöpseln erlaubt.[1] Figur 60 stellt einen für technische Zwecke bestimmten Kondensator aus paraffiniertem Papier dar, der mit Kapazitäten zwischen 0,25 und 2 MF. hergestellt wird und der auch für manche physikalische Messung mit Vorteil benutzt werden kann.[2][3]

19. Kondensatoren für besondere Zwecke.

a) Für schnelle, ungedämpfte elektrische Schwingungen.

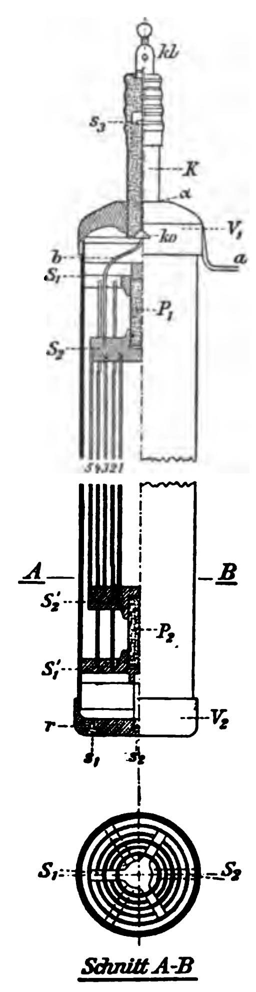
Die Nachteile der Leidener Flaschen bei Versuchen mit ungedämpften, schnellen elektrischen Schwingungen bestehen in einer Leitfähigkeit, einer Rückstandsbildung, einer elektrischen Hysterese des Glases, in einer Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Frequenz und der Temperatur, in einem Energieverlust durch Sprühwirkungen am Rande der Belegungen und darin, daß eine einmal durchgeschlagene Flasche völlig unbrauchbar ist. Man hat deshalb das este Dielektrikum zu ersetzen gesucht durch Flüssigkeiten, z. B. scharf getrock-

[1]) Von der Firma Siemens & Halske.

[2]) Von den Land- und Seekabelwerken in Köln-Nippes. — Gute Glimmer- und Papierkondensatoren für Meßzwecke sind meist nicht billig: ein einzelner Kondensator kostet 30—50, ein vierteiliger gegen 200 Mark. Dagegen sind sog. technische Papierkondensatoren zwischen 0,25 und 2 MF. bei den genannten Firmen zum Preise von 5, bzw. 4,20—7,20 Mark zu haben.

[3]) Meist wird zu den Belegungen der Glimmer- und Papierkondensatoren Stanniol verwandt. Die Firma J. Carpentier (Atelier Ruhmkorff) in Paris stellt jedoch auf den Vorschlag von BOUTY (Ann. d. Chim. et d. Phys. (6) 27. sept. 1892) Kondensatoren aus beiderseitig versilberten Glimmerblättchen her. Überhaupt werden, auch von nichtfranzösischer Seite die Kondensatoren der genannten Firma sehr gelobt.

netes Paraffinöl (C. Lorenz, A.-G.) oder auch durch Gase unter hohem Druck (Fessenden[1])). Eine besonders handliche und einfache Form eines solchen Preßluftkondensators ist von M. Wien[2]) angegeben (Figuren 61 und 62). Der Behälter besteht aus einem 100 cm langen, nahtlosen Stahlrohr von 6,2 cm innerem Durchmesser und 1,5 mm Wandstärke. Die messingenen Verschlußklappen werden auf die Enden des Stahlrohres aufgeschraubt und festgelötet. Innerhalb des Behälters befindet sich der eigentliche Zylinderkondensator aus fünf Messingpräzisionsröhren im Abstand von etwa 3 mm. Die isolierte Belegung besteht aus den Röhren 1, 3, 5, die andere aus dem Behälter selbst und den Röhren 2 und 4. Jedes der beiden Rohrsysteme (2, 4 und 1, 3, 5) wird oben und unten durch einen dreiarmigen Messingträger (S_1 S_1, S_2 S_2) (vgl. besonders Figur 62) gehalten, in den vorher Schlitze für die Röhren eingefräst sind. Die Träger S_1 S_1 des Systems 2, 4 passen genau in das Stahlrohr; das System wird unten durch die Schraube s_2 mit der unteren Kappe V_2 fest verbunden. — Die Isolation und zugleich die stabile Befestigung der isolierten Belegung (1, 3, 5) erfolgt durch zwei 2 cm lange und 1,3 cm dicke zylindrische Porzellanstücke P_1 P_2, die oben und unten zwischen den Messingträgern der beiden Röhrensysteme eingelassen sind. — Das Röhrensystem (1, 3, 5) ist um die Länge der Porzellanstücke kürzer als das System (2, 4). Für die drei Arme der Messingträger des Systems (1, 3, 5) sind daher in den Röhren 2 und 4 oben und unten ausgespart. Behälter und Röhrensysteme wurden bei der Herstellung auf der Drehbank genau zentriert, so daß das Zusammensetzen später keine Schwierigkeiten machte. Kanten und Spitzen waren zur Vermeidung von Gleit- und Sprühfunken überall abgerundet. — In die untere Verschlußklappe V_2 war das zur Füllung mit Preßgas dienende Ventilrohr r mit der Verschlußschraube s_1 eingelassen; durch die obere Verschlußklappe V_1 hindurch führt ein 8 cm langer, an dem Eintritt durch die Kappe 1,6 cm dicker Hartgummikonus, der axial durchbohrt ist und den Zuleitungsdraht b zu dem isolierten System lose umschließt. Zur Dichtung dient der kleine Messingkonus *ko* an der Einführungsstelle des Drahtes, der durch eine kleine Schraube s_3 an der Austrittsstelle fest angezogen wird. Die Zuführungsklemme *Kl* ist an einem besonderen, oben aufgeschraubten Hartgummikonus befestigt. Da an der Stelle a die Neigung zu Funkenübergängen besonders groß ist, wird die Messingkappe V_1 stark abgerundet und in den entstehenden Hohlraum Öl gegossen.



Figur 61 und 62.

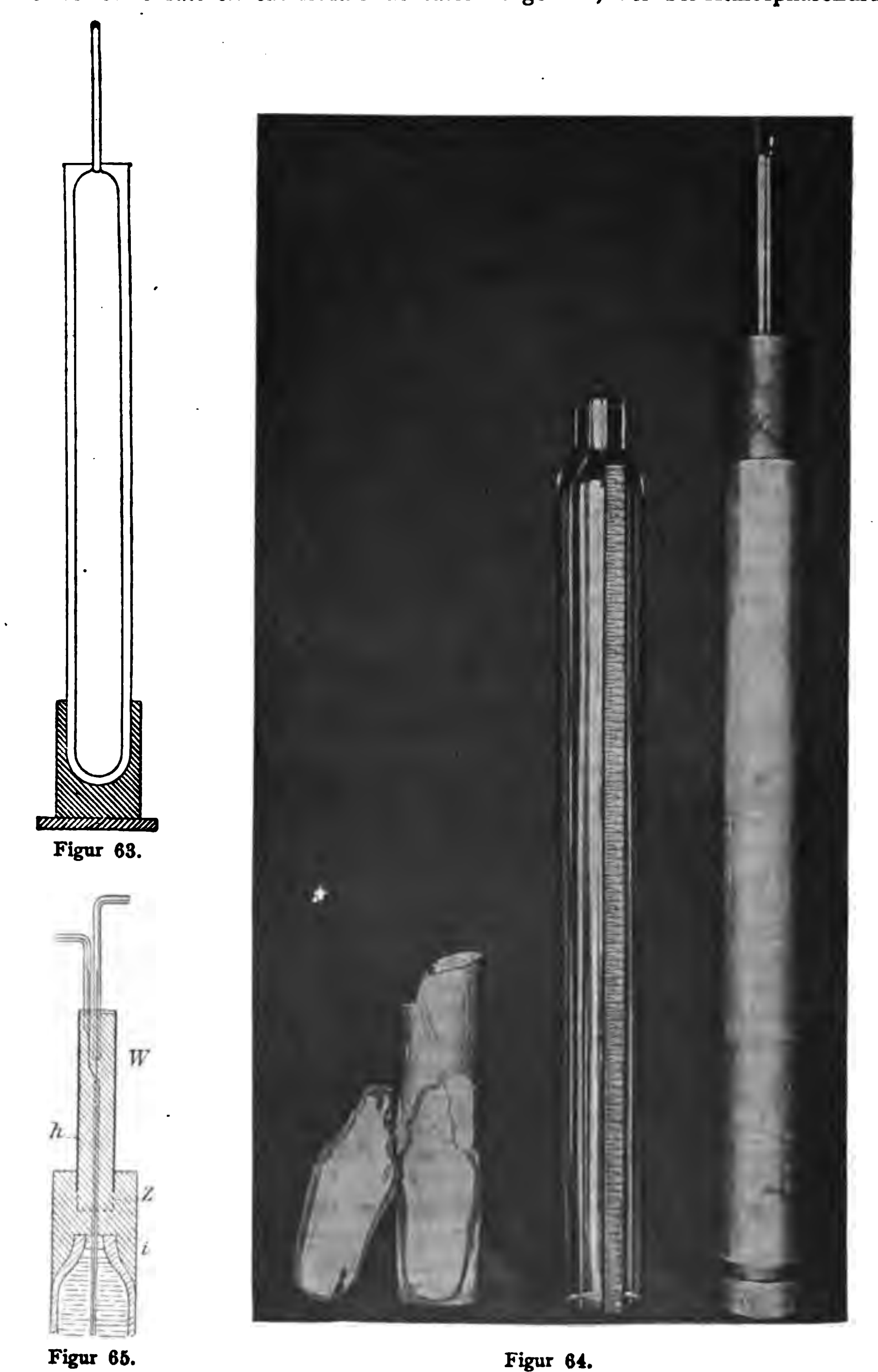
Das Gewicht eines derartigen Kondensators beträgt ca. 6 kg, seine Kapazität 1,7 · 10 MF. = 1530 cm, die Durchschlagsfestigkeit ca. 40000 Volt bei Luft- oder Kohlensäurefüllung unter etwa 20 Atmosphären Druck.

Bei höheren Spannungen empfiehlt sich nicht eine Vergrößerung der Kondensatordimensionen, sondern ein Hintereinanderschalten verschiedener gleichartiger Kondensatoren.

---

[1]) R. A. Fessenden, Electrician, p. 795, 1905. D.R.P. Nr. 171117 (18. V. 1906).
[2]) M. Wien, Ann. d. Phys. (4) 29. 679. 1909.

Von MONASCH[1]) war schon einige Zeit vor der Konstruktion der WIENschen Preßluftkondensatoren ein Luftkondensator ausgeführt, der bei Atmosphärendruck



Figur 63.

Figur 65.

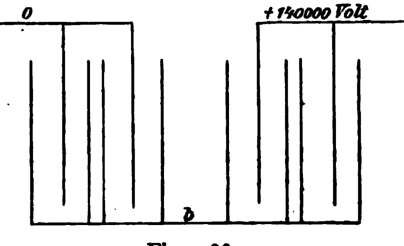
Figur 64.

[1]) B. MONASCH, Danziger Dissertation 1906 (in M. WIENS Institut ausgeführt); Ann. d. Phys. (4) 22. 906. 1907.

bis zu 10000 Volt brauchbar ist und nicht, wie die meisten anderen Luftkondensatoren etwa schon bei 1000 Volt Spitzenwirkung zeigt. Er besteht (Figur 63) aus zwei Messingröhren von 1 mm Wandstärke, 1 m bzw. 95 cm Länge und 11,0 bzw. 8,5 cm äußerem Durchmesser. Das äußere Rohr wird, nachdem es durch einen halbkugelförmigen Boden verschlossen ist, mit einem zylindrischen Paraffinblock umgossen. Das innere Rohr ist an beiden Enden durch Halbkugeln abgeschlossen und kann mittelst eines 1 cm starken und 24 cm langen Messingstabes und einer geeigneten Haltevorrichtung gehoben und gesenkt werden. Auf diese Weise ist eine Veränderung der Kapazität in stetiger Weise bis auf ein Maximum von 0,00023 MF. = 207 cm möglich.

b) Leidener Flaschen für sehr hohe Spannungen.

C. Müller[1]) hatte bei seinen statischen Versuchen mit sehr hohen Spannungen gefunden, daß die üblichen Leidener Flaschenbatterien bei über 60000 Volt infolge Oberflächenleitung und Ausstrahlungserscheinungen versagen. Er hat deshalb eine geschlossene Form von der Länge 110 cm und dem Durchmesser 11 cm ausgeführt (Figur 64). Die Öffnung des Glaszylinders ist, wie aus Figur 65 ersichtlich, oben eng zusammengezogen und mit Isolationsmasse *i* dick vergossen. Die Zuführungsdrähte zur inneren Belegung (Kochsalzlösung) sind durch Biegerohre und einen weiteren, mit Isolationskitt ausgefüllten hohen Glaszylinder *Z* mit Hartgummirohr *W* vor überspringenden Funken aus der Außenbelegung gesichert. Da die elektrische Beanspruchung an den Rändern eine viel größere ist als an den glatten Stellen, so ist die Glasdicke beim oberen und unteren Flaschenende ca. drei- bis viermal größer als bei der zwischenliegenden Zylinderfläche gewählt[2]), und zwar zu ca. 11 mm gegen 3 mm der übrigen Wandteile. Verhältnismäßig groß ist deshalb wegen der geringen Wanddicke die Kapazität, nämlich 0,025 MF. = 22500 cm bei paralleler Schaltung von sieben Flaschen.



Figur 66.

Bei noch höheren Spannungen — schon bei 110000 Volt — mußten zwei Flaschenpaare hintereinander geschaltet werden, wie es in Figur 66 angegeben ist. Die Kapazität beträgt in diesem Falle $^1/_{300}$ MF. = 3000 cm.

---

[1]) C. Müller, Ann. d. Phys. (4) **28.** 585. 1909; Berliner Dissertation.
[2]) Verdickung des Randes zuerst angegeben von J. Mościcki, Elektrot. Ztschr. **25.** 525. 1904.

Elektrostatische Meßapparate und Messung elektrostatischer Größen.

Von P. Cermak, Gießen.

(Literatur berücksichtigt bis Winter 1911.)

Unter den elektrostatischen Messungen, die der Physiker auszuführen hat, sind die häufigsten die Messung der Spannung, der Elektrizitätsmengen, und die Bestimmungen von Kapazitäten. Von den zu solchen Messungen verwendbaren Apparaten sind die Kondensatoren schon im vorangehenden Abschnitte beschrieben worden, so daß für diesen Abschnitt im Wesentlichen nur die verschiedenen Elektroskope und Elektrometer übrig bleiben.

I. Spannungsmessung.

1. Allgemeines über Elektroskope und Elektrometer.

Zur Bestimmung der Art der elektrischen Ladung und zur qualitativen Bestimmung von Spannungsunterschieden bedient man sich seit langen Zeiten des Elektroskops. Seine ursprünglichste Form gab ihm Gray, indem er seidene, baumwollene und wollene Fäden aufhing und nachsah, welche Fäden beim Laden am meisten auseinander wichen. Canton konstruierte um das Jahr 1753 eine heute noch gebräuchliche Elektroskopform, die an zwei Fäden frei aufgehängten Hollundermarkkügelchen. Cavallo schloß dieses Cantonsche Elektroskop um 1779 zur Abhaltung des Luftzuges in eine Flasche ein. Um dieselbe Zeit (1772) fertigte Henley sein „Quadrantelektroskop“ an, einen auf den Konduktor der Reibungsmaschine aufsetzbaren Metallstab, an welchem ein um ein Scharnier drehbares Stäbchen von leichtem Holze hing, das ein Korkkügelchen trug. Ein Viertelkreis von Elfenbein mit Teilung gestattete eine Schätzung der Größe der Ladung. Im Jahre 1781 erfand Volta sein aus zwei Strohhalmen bestehendes Elektroskop, das er schon so exakt herzustellen verstand, daß die Angaben mehrerer solcher Instrumente vergleichbar wurden. Bennet führte 1787 die Goldblättchen ein, erreichte damit größere Empfindlichkeit und Eignung zu einem genauen Meßinstrumente. — Überall da, wo eine exakte Messung der Ladung nicht in Frage kommt, insbesondere bei Demonstrationszwecken, finden alle diese Elektroskope noch heute Verwendung — sie haben die verschiedenartigsten Abänderungen erfahren in Größe, Form, Blättchenmaterial und Blättchenanordnung — und außer diesen die weithin sichtbaren Papierbüschel, Kautschukpapierstreifen und dergleichen leicht herstellbare Elektroskopformen. Eine andere für Demonstrationen viel verwendete Form sind die Gabelelektroskope nach Busch (1897). Sie bestehen aus einer in einen Isolator eingesetzten senkrecht stehenden Drahtgabel, deren Arme etwa 1 cm Abstand voneinander haben und die in ihrer Mitte eine horizontale Achse tragen, um die ein Strohhalm, eine Stricknadel oder dergleichen Dinge drehbar sind. Für Projektionszwecke machte wohl als erster von Beetz die Elektroskope brauchbar, indem er als Hülle für die Blättchen einen zylindrischen Messingring verwendete, der vorn und hinten durch Glasfenster verschlossen wurde. Man hat später auch die meisten anderen Elektroskopformen projizierbar eingerichtet. Um die störende, entladende Wirkung

der ultravioletten Strahlen einer Projektionsbogenlampe dabei auszuschalten, verwendet man (nach einem Vorschlage HURMUZESKUs) mit Erfolg rote Scheiben. Elektroskope in Glashüllen geben oft unrichtige Angaben, Influenzerscheinungen treten auf und erzeugen Störungen. Man wendet entweder Scheiben an, die aus einem verhältnismäßig gut leitenden Glase geschnitten sind, oder man vermeidet sie möglichst ganz und stellt die Gehäuseteile aus guten Leitern her, die man nötigenfalls mit der Erde verbindet.

Als Isoliermaterial für die Durchführung der die Ladung tragenden Teile durch das Gehäuse finden Verwendung Glas, Schellack, Siegellack, Schwefel, Bernstein und seltener auch einige künstliche, meist aus Harzen hergestellte Isoliermittel. Glas eignet sich am wenigsten, da es sich leicht mit einer schwer zu entfernenden Wasserhaut überzieht. Hartgummi ist auch nicht sehr geeignet; zwar ist er in neuem, polierten Zustande ein ausgezeichneter Isolator, doch oxydiert sich seine Oberfläche mit der Zeit unter dem Einflusse des Lichtes, da er Schwefel enthält, zu schwefliger und zu Schwefelsäure; die beiden ziehen aus der Luft Wasser an und der aus ihm hergestellte Gegenstand wird leitend. Am besten haben sich (bei staubfreier Aufbewahrung) Schwefel und vor allen Bernstein bewährt. Sie übertreffen an Isolierfähigkeit auch alle anderen künstlichen Erzeugnisse, doch müssen sie wegen ihrer großen Zerbrechlichkeit gegen starke Beanspruchung geschützt werden. In neuester Zeit kommt wohl auch Quarz als Isoliermaterial in Betracht, doch liegen über seine Verwendbarkeit auf diesem Gebiete noch wenige Erfahrungen vor. — Die isoliert eingeführten Leitersysteme tragen an ihren äußeren Enden oft noch je nach der besonderen Verwendung eine Kugel oder Platte, wohl auch beides auswechselbar.

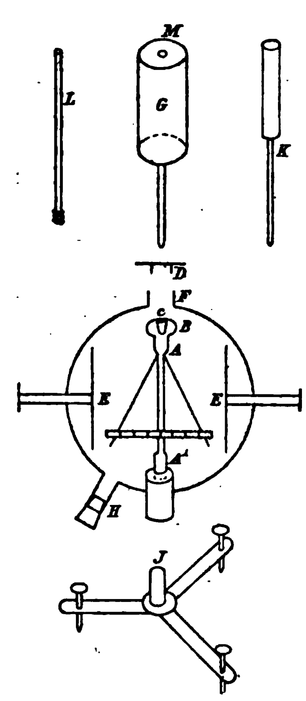
Tragen die Elektroskope irgend eine Skala, an der die Größe der Spannungsunterschiede zahlenmäßig festgestellt werden kann, und durch die ein Vergleich verschiedener Spannungen möglich wird, so werden sie zu Elektrometern. Die Gradteilung kann in verschiedenster Form angebracht sein: an den Glaswänden, am Blättchenträger selbst, außerhalb des Gehäuses, im Okular eines Beobachtungsmikroskops usw. Auch das zu ladende Leitersystem des Elektrometers, sein wichtigster Teil, kann die denkbar verschiedensten Formen annehmen.

Eine erschöpfende Darstellung aller der zahllosen Elektrometerformen zu geben, ist hier gar nicht möglich; deshalb soll die folgende Darstellung zuächst eine gruppenweise Beschreibung der wichtigsten und von den älteren Formen die historisch interessantesten Typen enthalten und die mit ihnen erhaltenen Ergebnisse in bezug auf Empfindlichkeit und Brauchbarkeit zusammenfassen. — Nach zwei verschiedenen Gesichtspunkten kann man die Elektrometerformen in zwei Klassen einteilen. Erstens die gesamte Anzahl darnach, ob sie nur relative oder ob sie absolute Messungen gestatten. Bei der weitaus größten Zahl der Elektrometer werden Spannungen miteinander verglichen; sie alle müssen auf Grund festgewählter Einheiten des Potentials geeicht werden. Andere, weit weniger zahlreiche Formen lassen die auftretende Größe der abstoßenden oder anziehenden Kräfte direkt in mechanischem Maße bestimmen und ergeben somit die Potentialunterschiede gleich im absoluten elektrostatischem Maßsysteme; sie heißen aus diesem Grunde absolute Elektrometer. — Zweitens kann man die zur ersten dieser Klassen gehörigen Elektrometerformen wiederum einteilen in solche, bei denen gegen einander bewegliche Teile mit dem zu untersuchenden Körper verbunden werden, und in solche, bei denen der mit dem zu untersuchenden Körper verbundene Teil des Elektrometers Anziehung oder Abstoßung zwischen zwei Leitern erfahren kann, die ständig durch eine fremde Elektrizitätsquelle geladen sind.

Zu den relative Messungen gestattenden Elektrometern gehören in erster Linie die verschiedenen Formen und Ausführungen der Blättchenelektrometer.

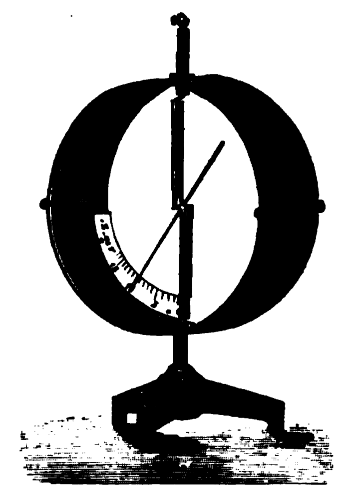
2. Blättchenelektrometer.

A. Das Elektrometer von F. Exner[1]) (Figur 67) ist eines der meist gebrauchten Blättchenelektrometer. Seine jetzt allgemein übliche Form hat es von Elster und Geitel[2]) erhalten. Das Gehäuse bildet ein Metallzylinder, der mit zwei Glasplatten verschlossen ist und mehrere Durchbohrungen enthält. Eine obere zur Zuführung der Ladung; dann zwei seitliche, durch die zwei Metallbacken eingesetzt sind, welche seitlich verschoben werden können, für die Elektrometerblättchen einen Schutz bilden und das Instrument transportabel machen. Durch eine weitere schräg seitlich angebrachte Durchbohrung kann eine hygroskopische Substanz (meist Natrium) eingeführt werden, um das Instrument zu trocknen (H). Eine letzte, untere trägt einen isolierenden Pfropfen, in den eine Metallplatte (A und A') eingesteckt ist, an der zwei Aluminiumblättchen hängen. Die Zwischenplatte A trägt an ihrem oberen Ende eine kleine Kugel (B) mit konischer Bohrung (c). Dahinein kann man bei Gebrauch einen Metallstift der oben abgebildeten Formen (L, M, K) einschieben. Das ganze Gehäuse kann oben durch einen Deckel (D) geschlossen werden. Wird der eingesteckte Metallstab geladen, so divergieren die Blättchen und die Größe der Divergenz kann an einer Skala abgelesen werden. Um bei der Ablesung Parallaxe zu vermeiden, trägt die Skala einen Spiegel; bisweilen wird auch mit einem Ablesemikroskop und Okularskala beobachtet.



Figur 67.

Ein zweiter grundlegender Typus ist das Blättchenelektrometer von F. Braun[3]) (Figur 68). Das Gehäuse (ursprünglich ein viereckiger Metallkasten) besteht bei seiner jetzt gebräuchlichsten Form aus einem Metallring, der mit Glas- und Blechscheiben verschlossen ist, wovon letztere nur einen die Skala frei lassenden Ausschnitt tragen; sie verhindern die störende Aufladung der Glasscheiben durch Influenz. Das Gehäuse enthält in einer Durchbohrung eine Bernsteinisolation. Durch diese führt ein oben in einer Kugel endender feststehender Metallstreifen, der eine Skala und eine um eine feste horizontale Achse mit möglichst geringer Reibung drehbare, leichte Aluminiumnadel trägt. Der Schwerpunkt der Nadel befindet sich nahe unterhalb der Achse und der feststehende Metallbügel wirkt abstoßend auf beide Hälften der Nadel. Das Instrument ist namentlich für größere Spannungsdifferenzen bequem und gut brauchbar, es ist aber auch gelungen, diese Instrumente so herzustellen, daß sie etwa halb so empfindlich als



Figur 68.

[1]) F. Exner, Wien. Ber. **95**. 2. 1088. 1887.
[2]) J. Elster und H. Geitel, Drudes Ann. **2**. 427. 1900.
[3]) F. Braun, Wied. Ann. **31**. 856. 1887; **44**. 771. 1891.

Goldblattelektrometer sind. Sie haben diesen diffizilen Apparaten gegenüber den Vorzug der leichteren Handhabung; ihre Empfindlichkeit reicht für Vorlesungszwecke meist vollkommen aus. Für exakte Versuche muß die Hülle möglichst ganz aus Metall bestehen, für Demonstrationszwecke genügen die Glasscheiben. Es muß freilich auf gute Isolation des verhältnismäßig recht kleinen Bernsteinpfropfens geachtet werden, eventuell muß dieser durch ein größeres Isolationsstück ersetzt werden. Die Kapazität des BRAUNschen Elektrometers beträgt gewöhnlich etwa 20 cm. Um Parallachsenfehler zu vermeiden, wird bei genaueren Messungen eine Rückwand mit Spiegel verwendet.

Das im Unterrichte viel verwendete Elektrometer von KOLBE[1]) (Figur 69) enthält in einem würfelförmigen, an drei Seiten mit Spiegelglasscheiben versehenen Zinkkasten einen metallenen Blättchenträger und ein 1 mm von ihm abstehendes Aluminiumblättchen. Die Isolation besorgt ein 2 cm dicker Hartgummipfropfen. Auf der aus einem Spiegel bestehenden Hinterwand ist eine Gradteilung angebracht; die Spiegelwand läßt sich entfernen, das



Figur 69.



Figur 70.

Elektrometer wird dann projizierbar. Ein kleiner Kugelkonduktor ragt durch eine Seitenwand und findet bei empfindlichen qualitativen Versuchen (wie Nachweis von Pyroelektrizität u. dgl.) Verwendung.

Bei den Elektrometern von EXNER und KOLBE muß bei großen Ausschlägen der obere Teil des Trägers durch seine abstoßende Wirkung auf das Blättchen die Empfindlichkeit verkleinern. Diese Störung sucht ein Elektrometer von P. SZYMANSKI[2]) (Figur 70) zu vermeiden. Das zylinderförmige Gehäuse, das vorn und hinten mit Glasplatten abgeschlossen ist, hat zwei seitliche Durchbohrungen. In der einen ist ein Viertelkreisbogen befestigt, der den Blättchenträger mit Aluminiumblatt trägt, mittelst der andern ein halbkreisförmiger, etwas exzentrisch angebrachter Metallstreifen, der mit der Erde verbunden wird. Er soll die Abnahme der Abstoßung durch den Blättchenträger kompensieren und bei großen Ausschlägen dem Blättchen Führung geben. Das Blättchen kann Ausschläge bis zu 180° machen; auch wird es durch zu starkes Laden nicht beschädigt, wie das beim EXNERschen Elektrometer wohl leicht einmal vorkommen kann. Für den

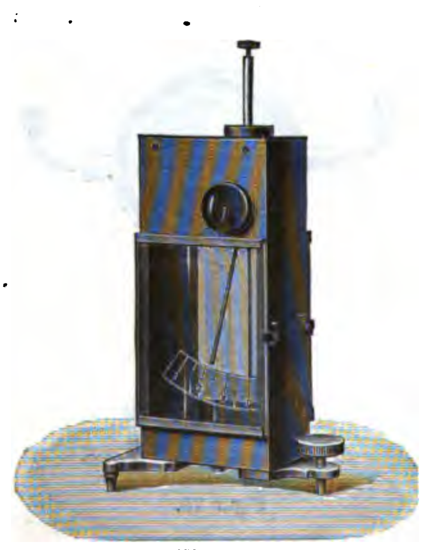
---

[1]) KOLBE, Ztschr. f. phys. u. chem. Unt. 2. 153. 1889.
[2]) P. SZYMANSKI, Ztschr. f. phys. u. chem. Unt. 4. 60. 1890.

Zusammenhang des Ausschlags mit der anliegenden Spannung hat **Szymanski** eine komplizierte, empirische Formel angegeben.

Während das Exnersche Elektroskop und die nach ihm gebildeten Formen zwischen den beiden Blättchen einen feststehenden Mittelleiter aufweisen, hat L. Benoist[1]) ein Elektrometer mit drei Goldblättchen angegeben. Die drei Blättchen sind am untern Ende des isolierten Metallstabes angebracht; beim Laden bleibt das mittlere Blättchen lotrecht hängen, die beiden andern entfernen sich um gleiche Winkel nach beiden Seiten. Dadurch soll die Empfindlichkeit $1^1/_2$mal so groß werden wie die eines gleich gebauten Instrumentes, das nur zwei Blättchen enthält. Der größte erreichbare Ausschlag beträgt 120^0.

Grimsehl[2]) hat eine neue Form (Figur 71) angegeben, die in mancher Hinsicht dem Kolbeschen Instrumente gleicht. Sein Elektrometer enthält ein Aluminiumblatt, das schon für die kleine Spannung von 2 Volt einen deutlichen Ausschlag angibt, dafür aber einen nur geringen Meßbereich aufweist. Es hat ein parallelepipedisches Gehäuse und enthält im Innern außer dem Blättchen-





Figur 71.



Figur 72.

träger noch einen von außen drehbaren Blechstreifen, durch dessen verschieden große Annäherung an das Blättchen einerseits der Ausschlag der Spannung proportional gemacht, andrerseits die Empfindlichkeit des Instrumentes reguliert werden soll.

Eine besondre Form hat dem BlättcheneleKtrometer Th. Schwedoff[3]) gegeben (Figur 72). Ein isolierter Messingbügel ist um eine horizontale Achse drehbar und hat an jedem seiner Enden eine seitliche Zacke. Parallel der obern Zacke trägt er einen Aluminiumstreifen, dessen Länge gleich der Bügellänge ist. Man dreht das System, ehe es geladen wird so, daß der Aluminiumstreifen die untere Zacke des Bügels eben berührt. Nach der Ladung wird nun so weit nachgedreht, bis der Streifen die Zacke wieder berührt und der Drehungswinkel wird abgelesen. Es ergibt sich dann die Spannung gleich $k \cdot \sin a$, wo k eine Konstante ist, die durch Eichung bestimmt werden muß. Die Ablesung des

---

1) L. Benoist, C. R. **123**. 171. 1896.
2) Grimsehl, Ztschr. f. phys. u. chem. Unt. **16**. 7. 1892.
3) Th. Schwedoff, Ztschr. f. phys. u. chem. Unt. **5**. 235. 1892.

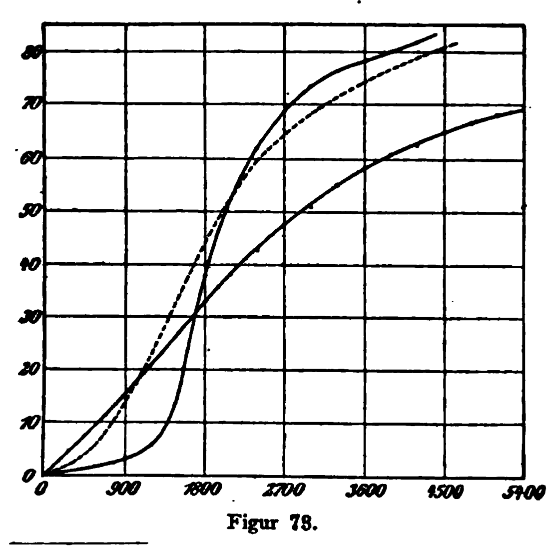
Winkels geschieht an einer mit dem System gleichzeitig drehbaren Scheibe. Für Vorlesungszwecke bedarf das Instrument keiner Schutzhülle, die nur für genaue und lang andauernde Versuche nötig ist.

Einen besonderen Aufschwung erfuhr die Konstruktion von Blättchenelektrometern, als das weite Gebiet der radioaktiven Untersuchungen sich eröffnete und einerseits sehr empfindliche, andrerseits auch handliche und leicht transportable Instrumente zum Nachweis kleiner Spannungsunterschiede erforderte. Ehe aber auf diese in neuerer Zeit so zahlreich konstruierten Instrumente eingegangen werden soll, möge hier eine kleine Auseinandersetzung darüber Platz finden, von welchen Faktoren die Brauchbarkeit und die Empfindlichkeit der gebräuchlichen Elektrometertypen abhängt. Es sind darüber mannigfaltige Untersuchungen angestellt worden. Unter anderen hat K. NOACK[1]) die Grundlagen der Wirkungsweisen sowie die Grenzen der Leistungsfähigkeit von Blättchenelektrometern systematischer Prüfung unterzogen. Der bezüglichen Abhandlung sind die folgenden Ergebnisse entnommen.

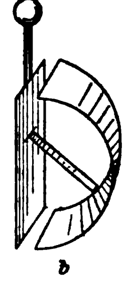
B. Bei einem Elektrometer mit prallelepipedischem Gehäuse bildet der isolierte, elektrisch geladene Blättchenträger mit der gegenüberliegenden Wand einen ebenen Kondensator. Ist der Abstand d und die Potentialdifferenz zwischen den beiden Platten V, so wirkt auf die Einheit der Elektrizitätsmenge an jeder Stelle die Kraft V/d. Schlägt nun das Blättchen aus, so wird das homogene Feld gestört und die Kraftwirkung wird eine andere. Sieht man von dieser störenden Wirkung zunächst einmal ab, so wirken auf jede Blättchenstelle von der Masse m gr zwei Kräfte, $p = c \cdot V^2$ und $P = m \cdot 981$, wobei c eine Konstante ist. Daraus ergibt sich für den Gleichgewichtsfall

$$V = \sqrt{\frac{981 \cdot m}{c}} \cdot \sqrt{\operatorname{tg}\alpha} = C\sqrt{m}\sqrt{\operatorname{tg}\alpha} .$$

Die Ergebnisse, die NOACK durch experimentelle Prüfung erhielt, zeigen nur eine geringe Übereinstimmung mit dieser Formel. Am besten kann man sie wohl dem in Figur 73 gegebenen Kurvenbilde entnehmen. Als Abszissen sind die Potentiale, als Ordinaten die Ausschläge eingetragen; die ausgezogene S-förmige Kurve gibt die Beobachtungen, die punktierte Kurve den Verlauf der Gleichung $V = k \cdot \sqrt{\operatorname{tg}\alpha}$ wieder. Es sind danach bei den kleinen Potentialen die Ausschläge auffallend klein, weshalb das Blättchen schwachen Ladungen nur träge folgt, während später ganz plötzlich ein überaus starkes Steigen der Ausschläge eintritt, was wiederum eine unangenehme Verkürzung des Meßbereichs zur Folge hat.



Figur 73.



Figur 74.

Bewegt sich nun ein Blättchen in einem Felde, wie Figur 74 es darstellt, wie das bei einem zylindrischen Gehäuse der Fall ist, so ist das

[1]) K. NOACK, Abhandlungen zur Didaktik und Philosophie der Naturwissenschaften. Bd. 2, Heft 1, 1906.

Feld inhomogen und wird außerdem durch das Spreizen des Blättchens gestört. NOACK hat nun das überraschende Resultat gefunden, daß dann der Zusammenhang zwischen Potential und Ausschlag durch die verhältnismäßig einfache Formel

$$V = C \cdot \sqrt{m} \cdot \sqrt{\sin\alpha \cdot \operatorname{tg}\alpha}$$

ziemlich genau wiedergegeben wird. Der Quotient $\frac{V}{\sqrt{\sin\alpha \cdot \operatorname{tg}\alpha}}$ erweist sich als annähernd konstant. Die dritte, auch ausgezogene Kurve in Figur 78 enthält die Versuchsergebnisse. Die Empfindlichkeit ist danach bis zum Ausschlage von 30° größer, hierauf kleiner als im parallelepipedischen Gehäuse; der Verlauf der Kurve ist aber weit regelmäßiger, weshalb für Meßzwecke der zylindrische Ableiter zweifellos den Vorzug verdient. Dieses Ergebnis fand NOACK auch dann bestätigt, wenn er in einem zylindrischen Gehäuse Doppelblättchen ohne Zwischenleiter so anbrachte, daß ihr gemeinsamer Drehpunkt in der Zylinderachse lag. Die Konstante $\frac{V}{\sqrt{\sin\alpha \cdot \operatorname{tg}\alpha}}$ (die nun nahezu proportional der Quadratwurzel aus der Masse ist), nennt NOACK die Elektrometerkonstante. Der Blättchenträger muß, wenn diese Betrachtung gültig sein soll, eine gewisse Mindestausdehnung besitzen, damit er als der eine Teil des Kondensators betrachtet werden kann und damit das Blättchen nicht allzu nahe an dessen Randstellen kommt, wo ja das Feld ein anderes wird. Ist nun aber der Träger groß, so wird die Kapazität des Elektrometers unnötig vergrößert. Deshalb hat NOACK weiter untersucht, wie weit der Träger seitlich verkleinert werden kann, ohne daß die gefundene einfache Beziehung ihre Gültigkeit verliert. Er fand, ausgehend von kleinen zu immer größeren Breiten des Trägers, daß die Elektrometerkonstante einem Grenzwerte zustrebe, der bei einer Breite von 25 mm praktisch erreicht wird; doch macht sich auch bei Trägern von nur 5 mm erst bei größeren Ausschlägen (etwa von 50° an) ein größerer Unterschied gegen den nach obiger Formel berechneten Wert bemerkbar. Die Länge des Blättchens, die ja nur in geringen Grenzen verändert werden kann, erwies sich bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen ohne wesentlichen Einfluß auf die Elektrometerkonstante. Von größerer Bedeutung ist die Blättchenbreite. NOACK bestimmte für verschiedene Breiten das Verhältnis Elektrometerkonstante zu $\sqrt{981 \cdot m}$ und fand, daß dieses mit wachsender Breite kleiner wird. — Bei bedeutender Verlängerung der Blättchen und der damit verbundenen Massenvergrößerung sinkt natürlich die Empfindlichkeit, dafür aber wächst die Genauigkeit der Ablesungen. Als vermittelnde Entscheidung wird vorgeschlagen, Blättchen von 60 mm Länge zu verwenden (die Entfernung der Gradstriche beträgt dann reichlich 1 mm), die durch die Länge bedingte Gewichtsvermehrung aber dadurch auszugleichen, daß man den Blättchen eine keilförmige Gestalt gibt, oben etwa 3 unten 0,2 mm breit. Die Festigkeit bleibt dabei genügend groß, das Blättchen ist doch leicht und es gesellt sich der Vorteil hinzu, daß ein solches Blättchen sich nicht windschief einstellt und bei seinem schmalen Ende noch eine besonders genaue Ablesung gestattet.

Noch einige weitere Befunde und Ratschläge, die für den Bau derartiger Elektrometer von Nutzen sein können, seien der Abhandlung entnommen. Nicht jede Aluminiumfolie oder Goldfolie ist gut verwendbar. Sehr feine Blättchen prüft man auf Brauchbarkeit am besten, indem man sie zwischen paraffiniertes Papier legt und sie gegen das Licht betrachtet; ein brauchbares Stück muß fast durchscheinend sein, Blättchen gröberer Folie sind nicht zu empfehlen, sie werden bei starker Ladung unruhig und zucken. Bei unvorsichtiger Behandlung erfahren Blättchen öfters eine Biegung oder Knickung und müssen gelegentlich wieder gerade gerichtet werden. Das kann leicht mit einer Doppelnadel ge-

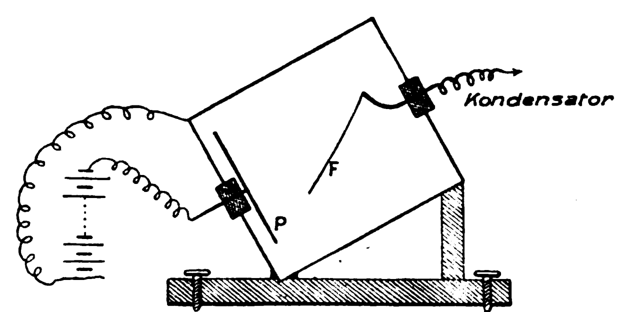
schehen, d. h. mit zwei Insektennadeln, die im Abstand von 1 mm in eine Handhabe eingefügt sind (es dürfen natürlich keine Stahlnadeln sein). Blättchen sind oft nicht ganz eben, sondern an einer Stelle beispielsweise konkav gewölbt; dann kommt es bei steigender Ladung vor, daß plötzlich diese Spannung weicht, die Krümmung nachläßt oder konvex wird und ein auffallender Sprung des Blättchens ist die Folge, die sogenannte Cri-Cri-Erscheinung. Gegen solche Überraschungen kann man sich nur durch sorgfältige Wahl des Blättchens schützen. Benötigt man am Elektrometer Glasscheiben, so wähle man solche aus gut leitendem Glase; bei einer gut leitenden Scheibe darf der Ausschlag des geladenen Instrumentes sich nicht merklich ändern, wenn man die Scheibe von außen anhaucht.



Figur 75.

NOACK hat auf Grund seiner Erfahrungen selbst ein Elektrometer angegeben (Figur 75). Es hat ein parallelepipedisches Gehäuse von den Dimensionen 13 · 9 · 8 cm, eine Glas- und eine mit Skala versehene Spiegelscheibe. Im Gehäuse ist ein genau gearbeiteter Halbzylinder aus Messingblech eingesetzt. Der Zuleiter ist ein an ein Messingröhrchen angelötetes Blech von 2,5 cm Breite mit einem rechteckigen Schlitz, an dem mittelst eines feinen Drahtes und einer Öse das Blättchen so angebracht ist, daß es sich in der Achse des Halbzylinders bewegt. Der Zuleiter mit Bernsteinisolation sitzt in einem Hartgummipfropfen, ist leicht einstellbar und auswechselbar, so daß man für verschiedene Empfindlichkeiten verschiedene Blättchen verwenden kann. Das ganze Gehäuse sitzt auf einem isolierten Dreibein.

Auch L. BENOIST[1]) hat ein Elektrometer mit großem Blättchenträger und auswechselbaren Blättchen konstruiert, bei dem die Kapazität durch Verschiebung einer mit dem Gehäuse verbundenen, dem Blättchenträger parallelen Scheibe verändert werden kann. Gleiche Ausschläge erhielt BENOIST bei Potentialen, die sich verhielten wie die Quadratwurzeln aus dem Gewichte der Flächeneinheit des Blättchenmaterials. Die Länge fand er von einem geringen Einflusse auf die Empfindlichkeit in dem Sinne, daß kürzere Blättchen sich etwas empfindlicher zeigten.



Figur 76.

C. Ein empfindliches Goldblattelektrometer, das sog. Kippelektrometer (Figur 76) hat C. T. R. WILSON[2]) angegeben. Es besteht aus einem neigbaren Messingkasten von 4 · 4 · 3 cm Größe.

[1]) L. BENOIST, Journ. d. Phys. 6. 604—615. 1907.
[2]) C. T. R. WILSON, Proc. of Camb. Phil. Soc. 12. 135. 1903.

Ein Draht *F* führt mittelst eines Schwefelstückes isoliert durch die eine Wand. An ihm hängt ein Goldblatt von 3 cm Länge und 2 mm Breite. Dem Goldblatte gegenüber steht eine Messingscheibe *p*, deren Träger ebenfalls durch ein in der gegenüberliegenden Wand befestigtes Schwefelstück isoliert durchführt. Schmale Glasfenster in den Seitenwänden erlauben, die Stellung des Goldblattes mittelst eines Mikrometer-Mikroskopes abzulesen (54 Mikrometerteile entsprachen der Ablenkung von 1 mm). Für die Versuche ist die Messingscheibe *p* auf konstantem Potential zu halten; zu diesem Zwecke wird sie mit dem Pole einer Batterie verbunden, deren anderer Pol an das Gehäuse bzw. an Erde gelegt ist. Die Neigung des ganzen Elektrometers kann mit Fußschrauben verändert werden; sie muß so groß gemacht werden, daß bei einer nur geringen Vergrößerung der Neigung das Goldblättchen umschlägt, d. h. das Goldblatt muß sich nahezu in labilem Gleichgewichte befinden. Legt man nun zwischen Goldblatt und Gehäuse kleine Potentialdifferenzen, so erhält man verhältnismäßig große Ausschläge, die aber der angelegten Spannung nicht proportional sind. Im Bereiche größter Empfindlichkeit gibt beispielsweise 1 Volt 200 Skalenteile Ausschlag.

Für dieses empfindliche Kippelektrometer gibt G. W. C. Kaye[1]) folgende Gebrauchsanleitung: Der Blättchenträger soll nur wenige Millimeter in das Instrumentgehäuse hineinragen. Eine brauchbare Blättchenlänge ist 3,5 cm. Das Ende des Blattes soll gerade frei über der geladenen Platte schwingen, wenn das Instrument einseitig mit der geladenen Platte nach unten gekippt ist. Dann wird bei horizontaler Elektrometerbasis mit einer Plattenladung auf ca. 200 Volt der Bereich größter Empfindlichkeit nahe der Mitte des vorgesehenen Fensters sein. Wenn die Elektroskopwand, an der sich die geladene Platte befindet, zu hoch aufgerichtet wird, oder wenn das Potential an der Platte zu hoch wird, so wird das Blatt über einem Teil seines Bereiches instabil, d. h. es kehrt bei Erdung nicht zu seiner ursprünglichen Ruhelage zurück. Um große Empfindlichkeiten zu erreichen, ist es gut, von dieser instabilen Lage auszugehen und durch allmähliches Verstellen der Fußschrauben und des Potentiales die stabile Lage aufzusuchen.

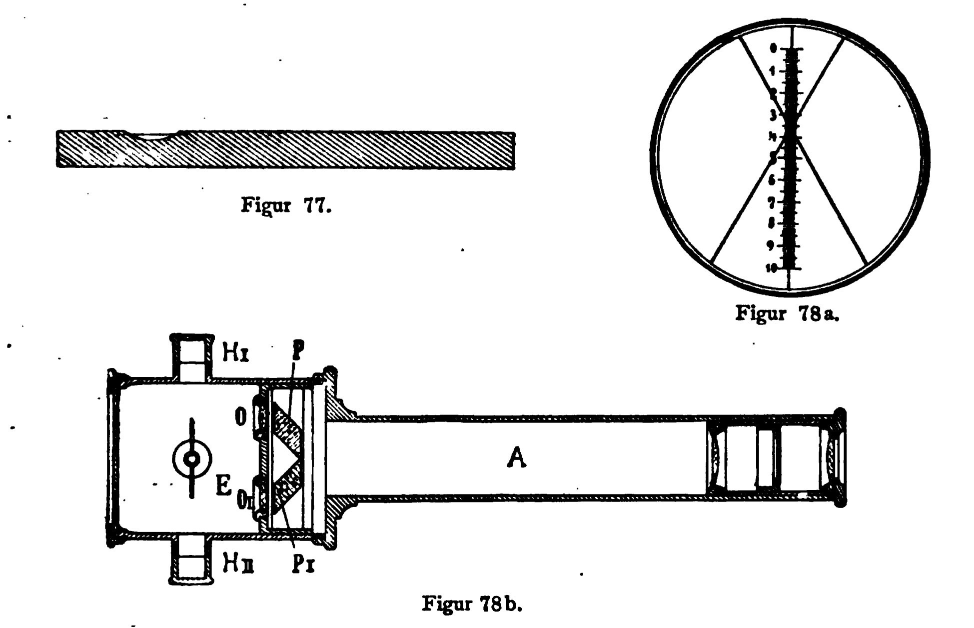
Noch ein anderes, tragbares Goldblattelektrometer für niedrige und für hohe Spannungen hat C. T. R. Wilson[2]) angegeben, Um das Goldblatt dieses Instrumentes ist eine kleine Leidener Flasche aus Quarzglas gebaut, deren innere Belegung auf ein bestimmtes Potential geladen werden kann, während die äußere zur Erde abgeleitet wird. Ein Kondensator mit veränderlicher Kapazität, bestehend aus zwei ineinander verschiebbaren Zylindern, der senkrecht zum Elektroskope steht, gestattet genaue Kontrolle über die Ladung des Goldblattes. Das Instrument erlaubt kleine Spannungsunterschiede auch für hohe Spannungen zu messen.

Die Ablesung mit dem Mikroskope mit Okularskala wird bei allen feineren Beobachtungselektrometern eingeführt, und ist der einfachen Lupenablesung, wie sie von Elster und Geitel verwendet worden ist, vorzuziehen. Auch ein von H. W. Schmidt[3]) angegebenes Elektrometer der folgenden Einrichtung benutzt sie. In einem parallelepipedischen Aluminiumgehäuse hängt ein mit Bernstein isolierter Blättchenträger und daran ein Aluminiumblättchen, das mit einem Ablesemikroskop durch ein kleines Glasfenster beobachtet wird. Für den Transport wird das Blättchen ähnlich wie beim Exnerschen Elektrometer durch eine seitlich verschiebbare Backe geschützt. Die Ladung wird mit einem durch die Rückwand gehenden gebogenen Messingdrahte ausgeführt, und läßt sich leicht mit einer geriebenen Siegellackstange bewerkstelligen. K. Kurz[4]) hat die Ablesemöglichkeit

---

[1]) G. W. C. Kaye, Phil. Trans. Roy. Soc. London. A. **209**. 123—156. 1908.
[2]) C. T. R. Wilson, Cambr. Proc. **13**. 184—189. 1905.
[3]) H. W. Schmidt, Phys. Ztschr. **6**. 561. 1905.
[4]) K. Kurz, Phys. Ztschr. **7**. 375. 1906.

bei solchen Elektrometern noch verfeinert. Man hat verschiedentlich versucht, die frei schwingenden Blättchen durch ganz dünne Quarz- oder Glasfäden zu ersetzen. Doch biegen sie sich leicht durch und bleiben außerdem nicht im ganzen Gesichtsfelde scharf, da sie sich meist nicht genau in einer Ebene bewegen. KURZ erreichte eine feine Ablesemöglichkeit durch Kombination eines Quarzfadens und eines Aluminiumblättchens in folgender Art. Er nahm aus einem Aluminiumblättchen an einer Stelle, die beim Spreizen das Gesichtsfeld durchwandert (Figur 77), am Rande einen kleinen Kreisabschnitt heraus und setzte an Stelle dieses Ausschnittes einen Quarzfaden von 6—7 mm Länge und 0,004 mm Dicke so ein, daß er die gerade Verbindung der beiden getrennten Randteile darstellte. Im Mikroskope beobachtet man sodann den scharfen Schnitt des Quarzfadens mit einem horizontalen Strich, der die Teilstriche der Okularskala halbiert. Die leichte Beweglichkeit des Aluminiumblättchens bleibt gewahrt, da-



Figur 77.

Figur 78a.

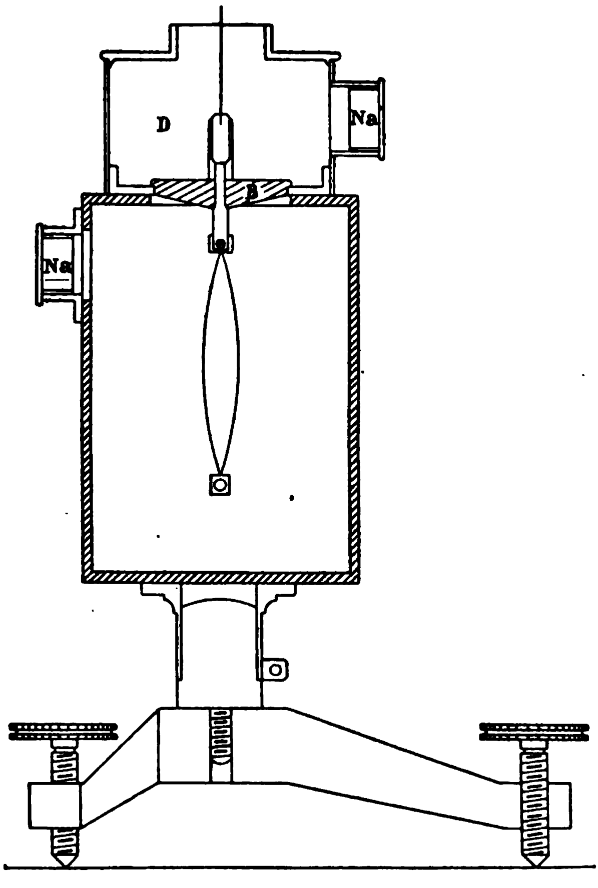
Figur 78b.

gegen sind die Fehler, die durch Unregelmässigkeit des Blättchenrandes in die Beobachtung hineinkommen können, vermieden.

Nach dem Prinzip des Zwei-Blättchen-Elektrometers hat WIECHERT[1]) ein Elektrometer konstruiert, bei dem als Zeiger der Spannung zwei versilberte Quarzfäden dienen. Für jeden der beiden Quarzfäden ist ein besonderes Objektiv *O* vorgesehen (Figur 78a, b), unmittelbar dahinter stehen parallelepipedische Prismen *P*, die die von den Objektiven entworfenen reellen Bilder seitlich so übereinander schieben, daß die beiden schräg hängenden Quarzfäden im Okular gekreuzt erscheinen. Der Stand des Schnittpunktes wird an einer Mikrometerteilung abgelesen, zur Messung der Spannung ist nur eine Ablesung erforderlich. Die Empfindlichkeit liegt zwischen 50 und 100 Volt für 100 Skalenteile, je nach der Dicke der gewählten Fäden. Die Quarzfäden sollen dabei leicht und steif sein und sich nur wenig durchbiegen. Das Instrument kann ohne Schaden im geladenen Zustande transportiert werden; es enthält eine Trockensubstanz und außerdem Bleiazetat zur Konservierung des Silberbezuges des Quarzfadens. Die in Bernstein sitzende Ladevorrichtung ist luftdicht eingeführt.

[1]) WIECHERT, Ztschr. f. Instr. **29**. 381. 1909.

Ein anderes Elektrometer mit Quarzfäden hat Wulf [1]) angegeben. Zwei feine durch Kathodenzerstäubung platinierte Quarzfäden von einigen Zentimetern Länge (Figur 79) werden ganz nahe nebeneinander aufgehängt, auch ihre unteren Enden sind miteinander zur Berührung gebracht und durch ein minimales Gewichtchen, bestehend aus einem Stückchen Staniol, beschwert. Wird dieses System geladen, so stoßen sich die Fäden gegenseitig ab und entfernen sich so etwas von einander. In der Mitte ist der Abstand am größten, dort wird er mit Mikroskop und Okularskala in 70-facher Vergrößerung gemessen und gibt ein Maß für das Potential. Damit die Empfindlichkeit auch in der Nähe der Ruhelage der Fäden eine größere wird, [2]) werden die Fäden mit einem vom Gehäuse isolierten metallenen Hohlzylinder (Hilfskonduktor) umgeben. Lädt man diesen z. B. auf das Potential $+ V'$, so zeigen die geerdeten Fäden die negative Influenzspannung $- V'$ an. Und wenn man jetzt an die Fäden die Spannung $\pm V$ legt, so wird man auf der Eichkurve die Spannung $- V' \pm V$ ablesen. Die Einstellung erfolgt infolge der Luftdämpfung fast aperiodisch und momentan, so daß der Apparat auch als elektrostatischer Oszillograph brauchbar wird. Parallaxenfehler fallen fort und die Fäden stehen stets senkrecht im Gesichtsfelde, also parallel den Skalenstrichen. Die Ausschläge sind von einer gewissen Größe an praktisch proportional der Spannung (1 Skalenteil für 1,1 Volt). Die Kapazität des Instrumentes ist nur 3—4 cm, es ist auch leicht transportabel. Die Arretierung geschieht mittelst einer durch eine Öffnung der spannenden Staniolblättchen isoliert hindurchgehenden Feder in Gestalt eines gebogenen Quarzfadens.



Figur 79.

Erwähnt möge noch werden, daß Hurmuzescu bei einem von ihm angegebenen Elektrometer eine Kompensationsmethode angewendet hat, um die gewöhnliche Ableseart zu umgehen. [3]) Mit Hilfe zweier konzentrischer Zylinder, von denen der eine geerdet, der andere zu irgend einem Anfangspotentiale geladen

[1]) Th. Wulf, Phys. Ztschr. 8. 246—248. 1907; 10. 251—253. 1909.
[2]) Siehe Seite 99.
[3]) D. Hurmuzescu, C. R. 147. 788—791. 1908.

wird, bringt er das Blättchen nach einer Ladungsabnahme wieder auf die ursprüngliche Stellung zurück und berechnet aus der Kapazitätsveränderung den Ladungsverlust. Die Voltempfindlichkeit des Apparates ist dann $^2/_{100}$—$^1/_{100}$ Volt pro Skalenteil.

D. Ein ganz anderes Prinzip der Blättchenelektrometer ist zuerst von BOHNEBERGER[1], FECHNER[2] angegeben worden und dann namentlich von HANKEL[3] verbessert und auf eine Form gebracht worden, in der es noch heutigen Tages Verwendung findet. In einer Glasglocke ist an einem Metallstabe ein dünnes Goldblatt von 3—4 cm Länge und 2—3 mm Breite so angebracht, daß es zwischen zwei Metallplatten, die vertikal und mit ihren Flächen dem Blättchen (Figur 80) parallel stehen, hin- und herschwingen kann. Die Metallplatten werden mit gleichen Quantitäten positiver und negativer Elektrizität geladen mit Hilfe einer Trockensäule, die in einem Kasten unter dem Elektrometer liegt. Die Platten können durch seitlich angebrachte Schrauben von außen her dem Goldblättchen mehr oder weniger genähert werden. HANKEL hat das Elektrometer so eingerichtet, daß das Blättchen mittelst eines Mikroskops mit Okularskala (wohl die früheste Anwendung dieses Prinzipes bei Elektrometern) beobachtet werden kann. Das Blättchen hat eine sehr kleine Kapazität und stellt sich sehr schnell, fast aperiodisch ein. Die Größe des Ausschlages ist ungefähr proportional der Spannung, außer wenn die Ausschläge sehr groß werden, dann wachsen sie schneller als die Spannungen. Das Instrument kann in dieser Ausführung so empfindlich gemacht werden, daß ein Volt etwa 150 Skalenteile Ausschlag erzeugt. Statt der Trockensäulen hat HANKEL auch Zink-Kupfer-Wasserelemente benutzt; doch sind beide Arten von Säulen nicht konstant und durch Temperaturänderungen beeinflußbar. Daher muß man, um für längere Zeit vergleichbare Werte zu erhalten, die Ausschläge mit den von einem Normalelemente erhaltenen vergleichen.

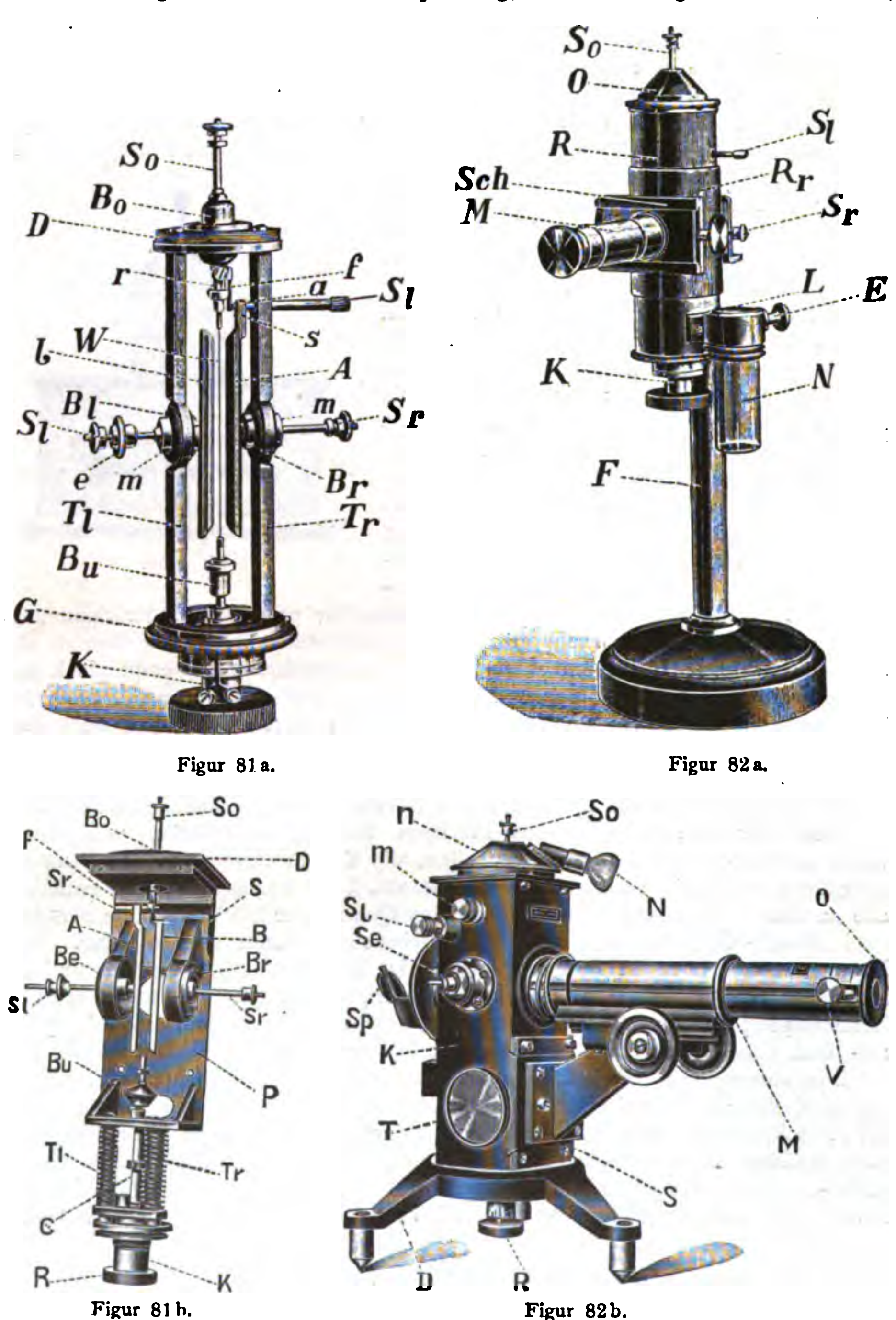


Figur 80.

Auf der Anwendung dieses Prinzipes beruhen eine Reihe von neuen Elektrometerkonstruktionen. So vor allem die Saitenelektrometer. Sie wurden ungefähr gleichzeitig von CREMER, EDELMANN, LUTZ angegeben[4] und enthalten alle an Stelle des Blättchens eine Saite aus Quarz oder Edelmetall, die zwischen zwei Metallplatten schwingt und nach Belieben gespannt werden kann. Das Instrument von LUTZ ist in den Figuren 81a, b und 82a, b abgebildet und sei hier näher beschrieben. Die Deckplatte *D* und die Grundplatte *G* tragen je einen Bernsteinpfropfen *Bo* und *Bu*. Der untere läßt sich mit dem Spannknopf *K* auf- und abbewegen. Zwischen ihnen ist die Saite *W*, ein Wollastondraht von 1 – 2 μ, ausgespannt. Zu beiden Seiten der Saite stehen die Schneiden *A* und *J*, die zwei Sonden *Sr*, *Sl* tragen und wieder durch Bernstein von den Trägern *Tr*, *Tl* isoliert sind. An der Schneide *A* sitzt der Stift *s*, der durch den Schlüssel *Sl* nach Belieben mit der Saite zur Berührung gebracht werden kann. Das Ganze befindet sich in einem Messinggehäuse auf festem Fuß. Das Gehäuse hat ein Fensterchen und ein Ablesemikroskop mit 78-facher Vergrößerung und ein Gefäß

[1]) BOHNENBERGER, Schweiggers Journal 25. 159.
[2]) BIOT-FECHNER, Lehrbuch der Experimentalphysik, 2. Aufl. 3. 56. 1829.
[3]) HANKEL, Pogg. Ann. 84. 28. 1850.
[4]) M. EDELMANN, Phys. Ztschr. 7. 113. 1906; EDELMANN u. CREMER, Münch. Med. Wochenschr. 1907, Heft 1; C. W. LUTZ, Phys. Ztschr. 9. 100. 1908; 9. 642. 1908. Die Buchstabenbezeichnung im Text bezieht sich auf Figur 81. Figur 82 stellt eine neuere von der Firma Edelmann ausgeführte Form dar.

mit Trockensubstanz. Die Empfindlichkeit und der Meßbereich des Saitenelektrometers hängen ab von der Saitenspannung, der Saitenlänge, der Saitendicke,



Figur 81 a.

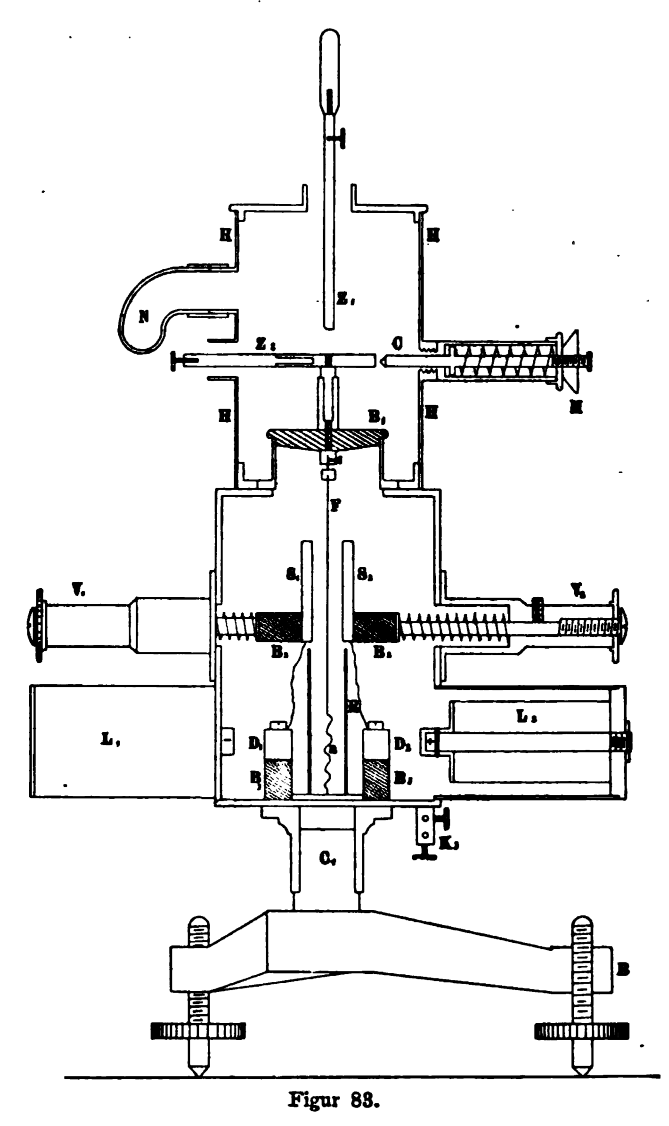
Figur 82 a.

Figur 81 b.

Figur 82 b.

der Entfernung und Gestalt der Schneiden. Zu straffe Saiten reißen leicht, zu schlaffe machen das Instrument gegen Erschütterungen allzu empfindlich. Die Empfindlichkeit nimmt mit abnehmender Spannung zu. Als günstigste Länge

wird 6 cm angegeben, als günstigste Dicke 1—2 μ. Als günstigste Schneidenform wurde durch Versuche eine solche ermittelt, durch die die Bewegungsebene der Saite möglichst festgelegt wird. Das Instrument kann nun in verschiedenen Schaltungen Verwendung finden, indem, wie schon oben angedeutet, die eine Schneide mit der Saite verbunden werden kann oder nicht und indem in jeder dieser Möglichkeiten noch eine Hilfsladung beiden oder nur einer dieser Schneiden zugeführt werden kann. In betreff dieser einzelnen Schaltungen und der zweckmäßigsten Anwendung derselben muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Je nach der Schaltungsweise hat das Elektrometer eine Kapazität von 4—10 cm. Die Empfindlichkeit bis kann 0,1 Volt für 0,1 Skalenteil gesteigert werden. Bei neueren Apparaten ist gegen den Einfluß von Temperaturschwankungen dadurch, daß die seitlichen Stützen aus verschiedenartigen Metallen gefertigt sind, eine Temperaturkompensation angebracht, die es gestattet, jedes Instrument so einzustellen, daß selbst eine Temperaturdifferenzen von 25° keine Änderung der Beobachtungen zur Folge hat. Auch gegen schädigenden Einfluß von Wind ist Vorsorge getroffen.



Figur 88.

Eine nicht wesentlich abweichende Konstruktion eines Saitenelektrometers ist von T. H. Laby[1]) angegeben worden.

Ein anderes auf den Hankelschen Prinzip beruhendes und in Vielem dem Saitenelektrometer verwandtes Instrument ist von Elster und Geitel[2]) angegeben worden. Ein durch Metallbestäubung leitend gemachter Quarzfaden von 0,001 mm Dicke hängt zwischen zwei schneidenartigen Backen S (Figur 88). Die Bewegung seines freien, etwas beschwerten Endes ist vermöge einer daran an-

[1]) Th. H Laby, Cambr. Proc. 15.106. 1909.
[2]) Elster und Geitel, Phys. Ztschr. 10. 664. 1909.

gekitteten, schlaffen Spinnfadenarretierung a innerhalb gewisser Grenzen beschränkt. Der Quarzfaden selbst kann auch durch einen leitend gemachten Spinnfaden ersetzt werden. Die beiden Backen können mit den Polen zweier ins Instrument eingebauter Trockensäulen geladen werden. Zur Ablesung dient ein Mikroskop mit 60-facher Vergrößerung. Die Empfindlichkeit kann bis 0,008 Volt pro Skalenteil gesteigert werden. Die Kapazität von Faden und Träger ist 2 cm. Auch dieses Instrument ist in verschiedene Schaltungen verwendbar und kann auch für Projektionszwecke eingerichtet werden.

3. Nadelelektrometer.

A. Eine recht große, ganz andere Gruppe von Elektrometern kann man wohl unter dem Namen Nadelelektrometer zusammenfassen. Dazu gehört von älteren Instrumenten das von DELLMANN[1]) angegebene, von KOHLRAUSCH[2]) verbesserte Elektrometer folgender Bauart. Auf einem Metallgehäuse mit Glasdeckel sitzt eine Glasröhre, die oben einen Torsionskopf trägt. An dem auf der Skala dieses Torsionskopfs spielenden Zeiger hängt der durch die Röhre gehende Stahldraht, der unten in einen Glas oder Quarzfaden übergeht, an dem schließlich die „Nadel", ein Siberdraht mit kugelförmigen Enden hängt. Die Nadel schwebt mit ihren Enden vor einem dünnen Silberstreifen, der auf einem Schellacksäulchen ruht. Der Silberstreifen läßt sich heben und senken und damit die Nadel sich laden. Geladen wird sie vom Streifen abgestoßen, dann mittelst des Torsionskopfes um einen bestimmten Winkel b zurückgedreht, bis sie mit dem Streifen den Winkel a bildet (die Winkelablesung geschieht mit einer unter dem Streifen auf Spiegel angebrachten Kreiseinteilung). Dann wird der Versuch mit einer zweiten Spannung wiederholt und die Quadrate der Ausschläge verhalten sich wie $e'^2 : e''^2 = (a + b) : (a + b')$. Ein ähnliches Instrument mit Bifilaraufhängung ist das Elektrometer von PALMIERI.[3])

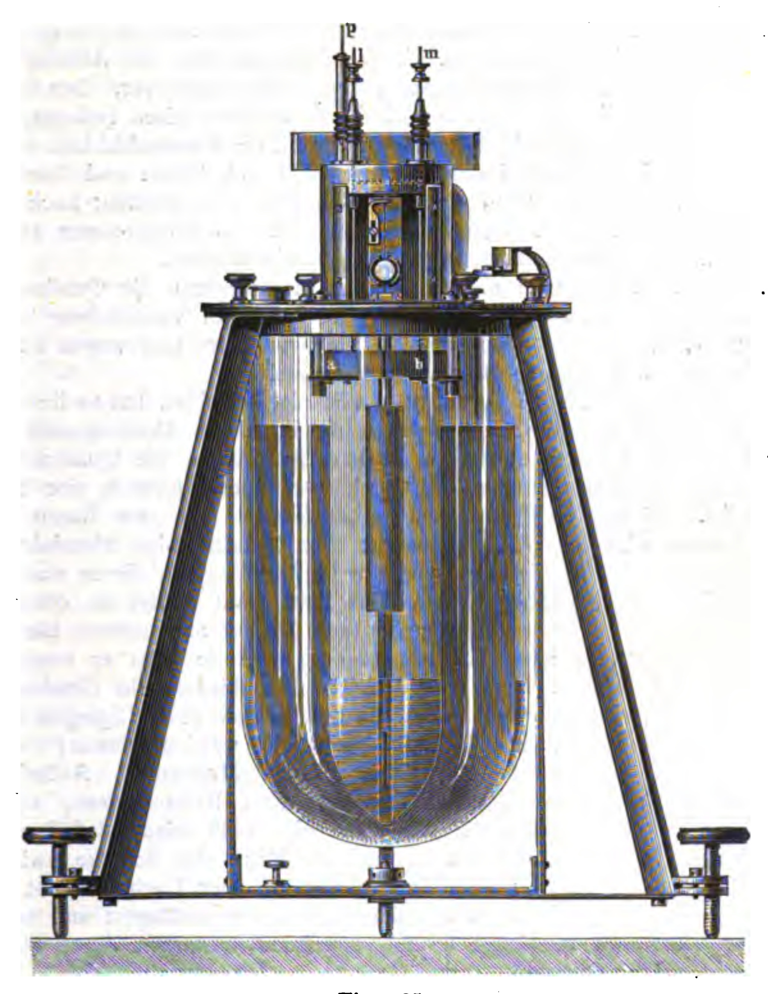


Figur 84.

Hierher gehören ferner die früher viel verwendeten Sinuselektrometer. Die Form von RIESS[4]) hat folgende Bauart. Auf einem Dreibein ruht eine drehbare Messingscheibe mit Kreisteilung. Darauf steht ein Glas- oder Metallzylinder, der in der Mitte zwei gegenüberliegende Durchbohrungen hat (Figur 84), worin ein isolierter, außen in Kugeln endender Metallstab liegt. In dessen Mitte ruht

[1]) DELLMANN, Pogg. Ann. **55**. 301. 1842; **58**. 49. 1843; **86**. 524. 1852.
[2]) R. KOHLRAUSCH, Pogg. Ann. **72**. 353. 1847; **74**. 499. 1848. Ein ähnliches Elektrometer von ROMERSHAUSEN, Pogg. Ann. **69**. 71. 1846.
[3]) PALMIERI, Cimento **18**. 145; Beibl. **2**. 155. 1878.
[4]) RIESS, Pogg. Ann. **88**. 497. 1853.

auf einer Spitze eine Magnetnadel. Oben ist der Zylinder mit einer drehbaren Metallplatte verschlossen und fest verbunden, auf der ein Beobachtungsmikroskop befestigt ist. Die Nadel bildet mit dem Metallstab einen bestimmten Standwinkel. Wenn die Elektrizitätsmengen e' und e'' der Nadel zugeführt werden, muß das Mikroskop mit dem Gehäuse um die Winkel w' und w'' nachgedreht werden um auf denselben Standwinkel zu kommen. Dann verhalten sich die



Figur 85.

Elektrizitätsmengen wie $\sqrt{\sin w'} : \sqrt{\sin w''}$. Ähnliche Elektrometer sind angegeben worden, von KOHLRAUSCH[1]) und von PELTIER.[2]) — In neuerer Zeit ist im Laboratorium der Frau CURIE ein Elektrometer mit Magnetnadel von B. SZILARD[3]) ausgeführt worden, das hauptsächlich für radioaktive Untersuchungen Verwendung finden soll. Eine feine Magnetnadel schwebt aus einer Stahlspitze, ist von zwei schmalen Rähmchen umgeben, mit den Rähmchen leitend verbunden und mit ihnen auf einem isolierenden Bernsteinstreifen befestigt, der das zylindrische Ge-

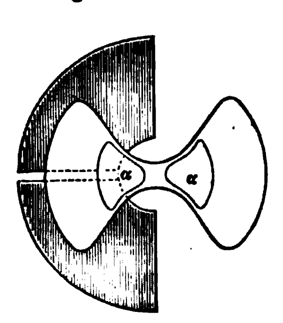
---

1) R. KOHLRAUSCH, Pogg. Ann. **88**. 497. 1853.
2) PELTIER, Ann. d. chem. et phys. (2) **62**. 422. 1836.
3) B. SZILARD, C. R. **149**. 912. 1909.

häuse in halber Höhe durchquert. Ein isoliert in das Gehäuse eingeführter Stift dient gleichzeitig zum Laden und zum Arretieren der Nadel. Das Instrument wird vor der Messung so in den Meridian gestellt, daß die ungeladene Nadel auf den Nullpunkt der in das Deckglas eingeritzten Skala einspielt. Wird das Nadelsystem geladen, so stoßen die Rähmchen die Nadel ab, während die Horizontalkomponente des Erdmagnetismus als Direktionskraft in entgegengesetztem Sinne wirkt. Die Ablesung kann mit einer Lupe geschehen, Parallachsenfehler werden dadurch vermieden, daß die Skala auf das Deckglas an der Ober- und Unterseite eingeritzt ist. Untersuchungen über die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Größe des Ausschlages liegen keine vor. Der Boden und die anderen Metallteile des Gehäuses sind aus weichem Eisen gefertigt, wodurch die Direktionskraft des Erdfeldes herabgesetzt und die Empfindlichkeit des Instrumentes erhöht wird. Ein Teil des Gehäuses läßt sich öffnen und daselbst kann irgend eine aktive Substanz auf einer Scheibe eingeführt werden; auch läßt sich der Boden des Instrumentes ganz entfernen und das Elektrometer kann dann auf größeren Ionisierungsgefäßen u. dgl. angebracht werden.

B. Zu den Nadelelektrometern gehören des weiteren die Quadrantelektrometer. Die ursprüngliche, jetzt wohl nirgends mehr in Verwendung befindliche Form von W. THOMSON[1]) möge zunächst als Grundform und wegen ihres historischen Interesses eine kurze Beschreibung finden.

Eine Glasglocke (Figur 85), außen mit Staniol bekleidet, hat an ihrem oberen Rande eine Messingfassung, mit welcher sie in einem Dreifußgestell befestigt werden kann. Der Deckel trägt an isolierenden Stäben die Quadranten, hergestellt aus einer Messingbüchse, die durch zwei Querschnitte in vier Teile zerschnitten ist. Einer der Quadranten ist entfernbar. In den Raum zwischen die Quadranten wird die Nadel gebracht: eine biskuitförmige Aluminiumscheibe (Figur 86) von nur 0,07 gr Gewicht, die an einem Platinfaden hängt. Der Platindraht endigt an einer auf die Glasglocke und ihren Deckel aufgesetzten Blechbüchse. Kurz vor seinem oberen Ende trägt er einen kleinen Spiegel, vor dem die Blechbüchse ein Glasfenster hat, durch welches die Bewegungen dieses Spiegels mit Fernrohr und Skala beobachtet werden können; der Spiegel trägt auch einen kleinen Magneten. Außerhalb der Blechbüchse befinden sich Richtmagnete, mit deren Hilfe die Nadel so eingestellt wird, daß ihre Längsachse gerade in der Mitte der Schlitze zwischen je zwei Quadranten schwebt. Der Platindraht ist von der Nadel aus auch nach unten verlängert und taucht am Boden der Glasglocke in eine Schwefelsäureschicht, gespannt durch ein kleines Platingewicht. Die Quadranten sind kreuzweise leitend verbunden. Zu ihnen gehen durch den Deckel (isoliert) zwei Zuführungsdrähte; sie können dann mit den Polen einer Batterie oder mit der Erde verbunden werden. Auch zur Schwefelsäure geht ein isolierter Zuleitungsdraht. Die Glasglocke bildet mit der Säure und der äußeren Staniolbelegung eine Leidener Flasche, die infolge der eigenen Trocknung durch die Schwefelsäure lange ihre Ladung behält. Um die Flasche übrigens ständig auf konstantem Potential halten zu können, hat THOMSON einen besonderen Füllapparat (replenisher) an seinem Instrumente angebracht, der an anderer Stelle dieses Handbuchs, im Kapitel über Elektrisiermaschinen genau beschrieben ist. Zur Kontrolle der Ladung dient außerdem noch ein Prüfungselektrometer (gauge electrometer).

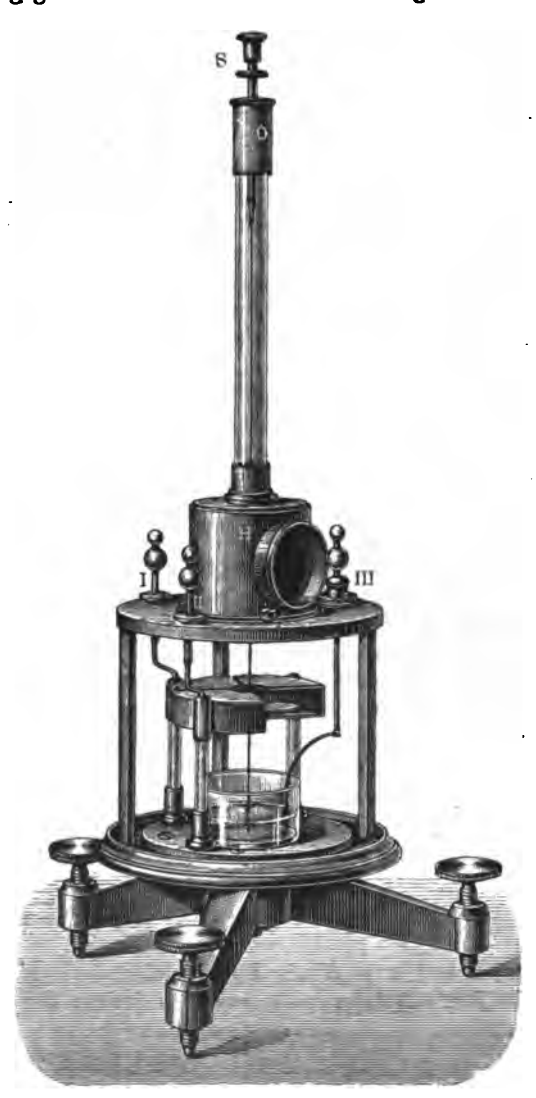


Figur 86.

[1]) W. THOMSON, Rep. brit. Assoc. 1855 (2) p. 22; Papers on Electrics and Magnetism, London 1872, p. 257, 260—312.

Wohl kein Instrument aus dem Laboratorium des Physikers hat im Laufe weniger Jahre so viele Abänderungen erfahren wie das Quadrantelektrometer. Um für die modernen Formen des Apparates den nötigen Raum zu wahren, soll von den älteren Abänderungsformen nur das Allerwesentlichste gegeben werden.

Für weniger empfindliche Instrumente sind Änderungen von ANGOT, KIRCHHOFF, DESAGA und THOMSON angegeben worden. Man hat die Quadranten durch Blechsektoren ersetzt, über denen die Nadel schwebt, auch hat man gelegentlich davon nur zwei Sektoren angewendet. G. GUGLIELMO[1]) hat vorgeschlagen, statt der getrennten Metallquadranten eine Spiegelglasplatte zu verwenden, diese mit Staniol zu bekleben, dann zwei schmale Streifen längs senkrechter Durchmesser zu entfernen und die freigelegten Glasstreifen mit Schelllack zu überziehen. Dadurch soll die Einstellung der Quadranten in die Horizontale erleichtert werden. — BLONDLOT und CURIE[2]) ersetzen die biskuitförmige Nadel durch eine aus zwei getrennten Halbkreisen bestehende Aluminiumscheibe, die in ebenfalls halbkreisförmigen magnetischen Sektoren schwingt. Die Magnetsektoren dämpfen die Schwingungen der Nadel. Das Instrument kann in verschiedenartiger Schaltung benutzt werden. DONATI[3]) führt eine andere Magnetdämpfung ein, indem er an dem verlängerten Aufhängedrahte ein Aluminiumstückchen im mäßig starken Felde eines Magneten schwingen läßt. M. TH. EDELMANN[4]) beschreibt ein Zylinderquadrantenelektrometer; die Nadel besteht aus zwei vertikalen Zylindermantelabschnitten, die untereinander durch Querarme verbunden sind. Ebenso sind die Quadranten aus einem vertikalstehenden Zylinder gebildet, der durch zwei aufeinander senkrecht geführte Durchmesserschnitte in vier Teile gespalten ist. Die Nadel ist bifilar aufgehängt, trägt oben einen Spiegel, unten einen in Schwefelsäure tauchenden Flügel. Der isoliert durchs Gehäuse in die Schwefel-



Figur 87.

[1]) G. GUGLIELMO, Rvi. Scient. Industr. 1887.

[2]) R. BLONDLOT et P. CURIE, C. R. 107. 864—867. 1888; vgl. dazu das Seite 119 beschriebene Binantelektrometer.

[3]) DONATI, Redic. d. Bologna, 1886/87, p. 92.

[4]) M. TH. EDELMANN, Carls Rep. 15. 461. 1879.

säure ragende Draht wird mit einer ZAMBONIschen Säule aufgeladen. — Eine nach Verbesserungsformen von ANGOT, BRANLY und MASCART von G. WIEDEMANN[1]) beschriebene und von HÖHNE ausgeführte Form, die noch vielfach in Verwendung ist, ist die folgende. Auf einer drehbaren Messingplatte (Figur 87), die selbst wieder auf verstellbaren Messingfüßen ruht, stehen vier Glasfüße, welche die wie bei THOMSON gefertigten Quadranten tragen. In denen schwebt die Nadel mit ihrer in Schwefelsäure tauchenden unteren Fortsetzung. Dieser ganze Teil ist mit einem Messinggehäuse umgeben, in dessen Deckel sich Isolierpfropfen für die Zuleitungen zu den Quadranten befinden. Über dem in der Mitte durchbohrten Deckel sitzt ein kleiner Messingzylinder mit Fenster zur Beobachtung des an dieser Stelle am Aufhängefaden befestigten Spiegels, darauf dann die Glasröhre mit der Aufhängevorrichtung. Der Draht, der die Nadel trägt, hängt selbst wieder an einem bifilar aufgehängten Häkchen. Die bifilare Aufhängung bringt durch die unvermeidlichen elastischen Nachwirkungen Unbequemlichkeiten. Man verließ sie deshalb und hängte die Nadel an ganz dünne Metalldrähte auf (HALLWACHS).[2]) Die Ladung konnte der Nadel nun durch den Metalldraht zugeführt werden, die Schwefelsäuredämpfung, die doch unangenehme Nullpunktsverschiebungen durch ihre Zähigkeit bedingte, konnte wegfallen und durch Luftdämpfung ersetzt werden. So verwendet HALLWACHS[3]) als regulierbare Luftdämpfung einen Dämpferflügel, der in einem parallelepipedischen Kästchen schwingt, wobei Kästchen und Flügel leitend mit der Nadel verbunden sind.[4]) Bald wurde allgemein dünnster Platindraht zur Aufhängung verwendet, der im weiteren Verlaufe der Entwickelung des Instrumentes durch leitend gemachte Quarzfäden ersetzt wurde. Von mehreren Forschern wurde dem Instrumente eine höhere Empfindlichkeit dadurch verliehen, daß sie mehrere Nadeln und Quadranten gleichzeitig verwendeten. W. THOMSON[5]), VILLARI[6]), GUGLIELMO[7]) und HIMSTEDT[8]) und HAGA[9]) haben solche Formen, sog. Multizellularelektrometer, angegeben. Das HIMSTEDTsche Instrument hatte vier solcher Nadeln und Büchsen, die Nadeln und die entsprechenden Quadranten sind natürlich miteinander leitend verbunden, so daß sie wie eine große Nadel wirken; es war mit magnetischer Dämpfung versehen. Warum man von dieser Anordnungsart abgekommen, kann man erst verstehen, wenn über die beim Quadrantelektrometer wirkenden ablenkenden Kräfte einiges gesagt ist.

C. Die Formel, welche den Zusammenhang des Drehungswinkels mit den Potentialdifferenzen der einzelnen Teile des Quadrantelektrometers darstellt, heißt in der von MAXWELL[10]) aus der Energiebilanz abgeleiteten Form

$$\alpha = \text{konst.}(Q_1 - Q_2)\{N - \tfrac{1}{2}\cdot(Q_1 + Q_2)\} \quad .$$

Dabei bedeuten N die Potentialdifferenz zwischen Nadel und Gehäuse, Q_1, Q_2 die Potentialdifferenzen zwischen jedem der beiden Quadrantenpaare und dem Gehäuse.

---

[1]) G. WIEDEMANN, Lehre v. d. Elektrizität, 1. Bd., p. 171, 1893.

[2]) HALLWACHS, Wied. Ann. **29**. 300. 1886.

[3]) HALLWACHS, Wied. Ann. **55**. 170. 1895.

[4]) Es gehören hierher noch eine ganze Reihe von Abänderungen am Quadrantelektrometer, von denen nur erwähnt sein mögen die bezüglichen Arbeiten von HARTWICH (Wied. Ann. **35**. 772. 1888), ELSTER und GEITEL (Wied. Ann. **55**. 816. 1895 und **66**. 680. 1898), AYRTON und PERRY (Electrician **28**. 659. 1898).

[5]) W. THOMSON, E. T. Z. **13**. 700. 1892.

[6]) VILLARI, N. Cim. (3) **32**. 239. 1893.

[7]) GUGLIELMO, Beibl. **15**. 1891.

[8]) F. HIMSTEDT, Wied. Ann. **50**. 752. 1893.

[9]) HAGA, Zittingversl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterd. 1898/99, p. 79—80.

[10]) MAXWELL, Treatise on electricity and magnetism, Deutsche Ausg., Bd. I, p. 353.

Diese Formel wurde von HALLWACHS[1]) dadurch ergänzt, daß er auf die Kontaktpotentialdifferenzen der Metalle, die Verwendung finden, Rücksicht nahm. Bedeuten p_1, p_2 die Kontaktpotentiale der Quadranten gegeneinander und gegen die Nadel, so heißt die erweiterte Formel, die unter Einhaltung gewisser leicht erfüllbarer Symmetriebedingungen abgeleitet werden kann:

$$\alpha = \text{konst.}\{Q_1 - Q_2 + p_1\}\{N - \tfrac{1}{2}(Q_1 + Q_2) + p_2\} \quad .$$

Schon HOPKINSON[2]), AYRTON, PERRY und SUMPNER[3]) haben gesehen, daß die Konstante der Formel je nach der Größe von N, Q_1, Q_2 sehr verschiedene Werte annehmen kann, und empirisch Formeln aufgestellt, die die Abhängigkeit der Konstanten vom Nadelpotentiale zum Ausdruck brachten. GOUY[4]), später CHAUVEAU[5]) haben Versuche angestellt, die zeigten, daß bei der Ablenkung der Nadel elektrostatische Richtkräfte auftreten, die in den älteren Formeln nicht berücksichtigt worden sind. Durch E. ORLICH[6]) ist die GOUYsche Theorie vervollständigt worden und eingehend durch Versuche geprüft worden. Betreffs der theoretischen Erwägungen sei auf die Originalarbeit verwiesen. Sie berücksichtigt, daß die Kapazitätsänderung bei Drehung der Nadel um den Einheitswinkel nicht in allen Lagen konstant, sondern eine Funktion des Ausschlages und des Nadelpotentiales ist.[7])

Das Quadrantelektrometer kann in verschiedenen Schaltungen verwendet werden.[8]) Die gebräuchlichste Schaltung ist die Quadrantschaltung. Ein Quadrantenpaar wird dauernd mit der Erde verbunden, die Nadel auf einem möglichst konstanten Potential gehalten, das gegen das zu messende hoch ist. (Das geschieht heutzutage bei genauerem Arbeiten mittelst einer Hochspannungsakkumulatorenbatterie, bei geringerem Anspruch an Konstanz mittelst Zambonischer Säule oder Ladung einer mit dem Instrumente schon verbundenen Leidener Flasche.) Wird das zweite Quadrantenpaar auf eine zu messende Spannung V geladen, so ist der entstehende Ausschlag innerhalb gewisser Grenzen nahezu proportional der Spannung V. Bessere Proportionalität erreicht man durch Kommutieren des Ausschlages. Das Mittel der kommutierten Ausschläge ist dann proportional V. Also $\alpha = CV$. Genauer gilt: $\frac{1}{C} = \frac{1}{E}\frac{1 + \beta N^2}{N}$, wobei E die Empfindlichkeit der Aufhängung allein ist und das Glied βN^2 die durch Aufladung der Nadel bedingte Direktionskraft infolge der eintretenden unkonstanten Kapazitätsänderung (vgl. das oben Gesagte). Die Empfindlichkeit C wächst nicht proportional mit dem Nadelpotentiale an, sondern erreicht für $\beta N^2 = 1$ ein Maximum (vgl. Figur 95). Diese Schaltungsweise wird meist zur Messung kleiner Potentialdifferenzen benutzt, die man an die Quadranten anlegt, während die Nadel auf konstantem Hilfspotentiale gehalten wird, von dessen Höhe die Empfindlichkeit des Elektrometers abhängt. Diese Empfindlichkeit kann also durch Erhöhung des Nadelpotentials nicht beliebig gesteigert werden, sondern es gibt eine günstigste Spannung, die das Maximum der Empfindlichkeit herbeiführt. Der Unterschied in der Größe der beiderseitigen Ausschläge ist ja schon nach der einfachen MAXWELLschen Gleichung selbstverständlich einzusehen, und wird

[1]) HALLWACHS, Wied. Ann. **29**. 1. 1886.
[2]) HOPKINSON, Proc. of the phys. Soc. **7**. 7. 1885.
[3]) AYRTON, PERRY und SUMPNER, Philos. Trans. **182**. I. 519. 1891.
[4]) GOUY, Journ. de phys. **7**. 97. 1888.
[5]) CHAUVEAU, Journ. de phys. **9**. 524. 1900.
[6]) E. ORLICH, Ztschr. f. Instr. **23**. 97. 1903.
[7]) Auch G. W. WALKER (Phil. Mag. (6) **6**. 238. 1903) zeigte, daß bei der Quadrantschaltung die Empfindlichkeit mit wachsendem Nadelpotentiale zu einem Maximum wächst und dann wieder sinkt, und begründete diese Erfahrung theoretisch.
[8]) Ausführliche Darstellung zuerst bei HALLWACHS l. c.

um so größer je mehr die zu messende Spannung V und die Nadelspannung N sich ihrer Größenordnung nach nähern. — Weniger gebräuchlich ist die Nadelschaltung. Dabei wird die gegen Erde zu messende Spannung an die Nadel angelegt, die Pole einer Hilfsbatterie, deren Mitte zur Erde abgeleitet ist, liegen an den beiden Quadranten, so daß $Q_1 = -Q_2$ ist. Die kommutierten Ausschläge sind wiederum der gesuchten Spannung V proportional: $a = CV$. Hierbei ist $\frac{1}{C} = \frac{1}{E}\frac{1+\gamma Q^2}{Q}$. Doch ist in diesem Falle γ größer als das β der Quadrantschaltung, so daß bei gleicher Hilfsspannung die Nadelschaltung unempfindlicher ausfällt als die Quadrantschaltung.[1])

Das Quadrantelektrometer wird auch ohne Hilfsladung zur Messung größerer Spannungen verwendet in der sog. Doppel- oder idiostatischen Schaltung. Sie läßt sich auf zweierlei Weisen ausführen. Man kann die Nadel und ein Quadrantenpaar mit dem Gehäuse verbinden, während das zweite Quadrantenpaar auf das zu messende Potential gebracht wird, oder man verbindet nur ein Paar mit dem Gehäuse, die Nadel und das andere Paar mit der gesuchten Spannung. Meist findet die erste Schaltung allein Anwendung. Die Ausschläge werden unabhängig vom Vorzeichen der gesuchten Spannung und sind V^2 nahezu proportional. Erhebliche Fehler können hier die Kontaktpotentialdifferenzen zwischen den einzelnen Elektrometerteilen bedingen; sie werden nach Hallwachs dadurch beseitigt, daß man gleichzeitig die Quadranten und V kommutiert. Das Mittel der kommutierten Ausschläge ist also dem Quadrat der Spannung proportional: $a = CV^2$, wobei $C = E$ ist. Auch für diese Schaltungsweise sind die genaueren Formeln von Orlich[2]) abgeleitet worden. Bei Quadrantenschaltung und Nadelschaltung können Teile des Elektrometers zu hohen Potentialen geladen werden, während die mittlere Ablenkung der Nadel gleich Null ist; diese hohen Potentiale allein gehen in die Formel für die Direktionskraft ein und die Ablenkungen werden durch kleine Potentialdifferenzen hervorgerufen, auf die die Größe der Direktionskraft keinen wesentlichen Einfluß hat. Bei der idiostatischen Schaltungsweise sind die Ablenkungskräfte von gleicher Größenordnung wie die Direktionskräfte. Durch eine hinreichend fein gewählte Aufhängung kann bei dieser Schaltungsweise in weitem Umfange eine gute Proportionalität erreicht werden. Die Nadel bewegt sich immer im selben Sinne; die idiostatische Schalung eignet sich daher in hervorragender Weise zur Messung von Wechselstromspannungen.[3])

Die zwischen beweglichen Körpern bestehenden Kraftlinien suchen stets eine solche Veränderung herbeizuführen, daß der Kraftlinienfluß vermehrt, also der dielektrische Widerstand des Systemes verringert wird. Das zwischen Nadel und Quadranten bestehende Feld sucht auf die Nadel stets eine Kraft in Richtung der zunehmenden Kapazität auszuüben. Nach H. Scholl[4]) wird sich also die geladene Nadel zwischen den geerdeten Quadranten nicht bewegen, wenn ihre Kapazität in der Ruhelage ein Maximum ist. Wird die Nadel aus der Ruhelage abgelenkt, dann wird sie nicht nur durch die Fadentorsion, sondern auch durch das elektrische Feld in die Ruhelage zurückgezogen, es unterstützen sich in diesem Falle Direktionskraft des Fadens und elektrostatische Richtkraft. Ist die Kapazität in der Ruhelage ein Minimum, dann vergrößern die elektrostatischen Kräfte den Ausschlag der abgelenkten Nadel noch weiter; die Fadentorsion wird dabei verringert und die Stabilität kann verloren und in Labilität

[1]) Man zieht ihr deshalb die bequemere Quadrantschaltung vor; auch ist es leichter, die Quadranten gut zu isolieren als die Nadel.

[2]) E. Orlich, l. c., p. 107 ff.

[3]) Vgl. dazu außer Orlich auch K. Hohage, Über einige Anwendungen des Elektrometers bei Wechselstrommessungen, Stuttgart 1903).

[4]) H. Scholl, Phys. 9. 915. 1908.

übergehen.[1]) Die Frage nach der Ursache der Veränderlichkeit der Nadelkapazität ist in verschiedenem Sinne beantwortet worden. WALKER[2]) sah sie in den Schlitzen zwischen den Quadranten, an denen keine Kraftlinien enden und die je nach ihrer Stellung zur Nadel einen verschiedenen Einfluß bedingen. COHNSTÄDT[3]) sieht sie darin, daß es nie möglich ist die vier Quadranten ganz genau in dieselbe Höhe einzusetzen. DOLEZALEK[4]) untersuchte experimentell die an den Rändern der Nadel auftretende Kraftlinienstreuung und wies ihnen die statthabende Wirkung zu. SCHOLL[5]) bewies nun experimentell, daß diese Ursachen allein die Verantwortung nicht tragen können, indem er die nicht lineare Beziehung zwischen Nadelpotential und Empfindlichkeit auch dann feststellte, wenn er eine Vollkreisscheibe in einer nicht unterteilten Messingschachtel schwingen ließ. Stünden die vollkommen ebenen Quadrantenflächen bei genau senkrechter Drehungsachse der Nadel ganz eben, so könnte sich die Kapazität der Nadel durch Änderung ihrer Einstellung nicht ändern. Aber diese Bedingung wird nie ganz erfüllt sein und auch die Nadel wird sicherlich ein ganz unebenes Gebilde sein. SCHOLL zeigte auch, daß sich mittelst der Fußschrauben des Instrumentes Neigung und Krümmung der Kapazitätskurve willkürlich einstellen lassen.

Bei Instrumenten älterer Konstruktion, die eine Schwefelsäuredämpfung besitzen, veranlaßt die Schwefelsäure öfters durch Nullpunktsverschiebung ein Kriechen der Nadel. Dieser Übelstand kann vermieden werden, wenn die Schwefelsäure vor Gebrauch des Instrumentes umgerührt wird und Sorge getragen wird dafür, daß ein feiner, ausgeglühter Platindraht die Flüssigkeitsoberfläche zentral durchschneidet. Auch die zum Aufbau des Instrumentes verwendeten Isolatoren können durch Aufladung das bewegliche System so beeinflussen, daß ein Kriechen der Nadel zustande kommt. Durch sorgfältigen Bau des Elektrometers ist auch diese Wirkung zu vermeiden. Aber auch bei Ausschaltung aller dieser Fehlerquellen zeigten hochempfindliche Quadrantelektrometer in der Quadrantschaltung Ausschläge, die von der Zeit abhängig sind. H. SCHULTZE[6]) hat über diese Erscheinung ausführliche Beobachtungen angestellt. Er wies nach, daß das noch vorhandene Kriechen nicht durch elastische Nachwirkung verursacht wird, sondern daß es zurückzuführen ist auf bestimmte gesetzmäßige Änderungen der zuerst von HALLWACHS bemerkten Kontaktpotentialdifferenzen zwischen den beiden Quadrantenpaaren. Vorzeichen und Größe der Nadelspannung und der Quadrantspannung sind ohne Einfluß auf Größe und Vorzeichen der Erscheinung, die allein von der Größe des Ausschlages, der zuvor bestanden hat, abhängt. Nach Ansicht SCHULTZEs entsteht der Effekt dadurch, daß die Nadel in irgendeiner Weise die über, beziehungsweise unter ihr liegenden Teile der Oberflächenschicht der Quadranten verändert. Er konnte auch zeigen, daß der Effekt durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft beeinflußt wird. Die aus dem Effekte für die Beobachtung erwachsenden Störungen können beseitigt werden, wenn man ein zweckentsprechendes Kommutierungsverfahren[7]) anwendet und außerdem stets nach der gleichen Anzahl von Sekunden nach dem Kommutieren abliest. Bei idiostatischer Schaltung wird der Effekt unmerklich klein.

Die Untersuchungen über die Ionisation der Gase und die radioaktiven Probleme haben nicht nur die Verbesserungen des Instrumentes wesentlich beschleunigt und ein eingehenderes theoretisches Studium seiner Eigentümlichkeiten

[1]) Vergl. auch M. MOULIN, Le Radium 1907, p. 145.
[2]) WALKER, l. c.
[3]) E. COHNSTÄDT, Phys. Ztschr. 7. 380. 1906.
[4]) DOLEZALEK, Ann. de Phys. 26. 312. 1908.
[5]) SCHOLL, l. c. p. 916 ff.
[6]) H. SCHULTZE, Ztschr. f. Instr. 28. 61. 1908.
[7]) E. HARMS, Ann. d. Phys. 10. 816. 1903.

bewirkt, sondern auch die Frage nach der Verwendbarkeit der Quadrantelektrometers zur Messung von Elektrizitätsmengen und Strömen nahegelegt. Diesbezügliche Untersuchungen finden sich u. a. bei F. Harms[1]), M. Moulin[2]) und bei J. del Pulgar und Th. Wulf.[3]) Dabei zeigt sich, daß zur Durchführung dieser Untersuchung genaue Definition der Kapazität (unabhängig vom Potentiale der Umgebung), der Voltempfindlichkeit und der Mengenempfindlichkeit nötig sind, und es werden (z. B. bei del Pulgar und Wulf mit Hilfe des d'Alembertschen Prinzips) allgemeine Theorien der statischen Meßinstrumente entwickelt, deren Anwendung auf das Quadrantelektrometer Aufschluß gibt über sein Verhalten bei allen Schaltungen zur Messung sowohl von Spannungen wie von Elektrizitätsmengen, während der Bewegung und in der Ruhelage; in betreff der Einzelheiten muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden. Es gelang übrigens bei dieser Gelegenheit, die Änderung der Kapazität mit dem Ausschlage mittelst eines Wulfschen Blättchenelektrometers (siehe Seite 104) direkt zu messen.[4])

D. Sehr vervollkommnet worden ist das Quadrantelektrometer durch Versuche von Dolezalek.[5]) Die Schwierigkeit, welche beim Thomsonschen Elektrometer in der Ladung der Nadel besteht, hatten Nernst und Dolezatek[6]) bereits früher dadurch zu beseitigen gesucht, daß sie eine kleine Trockensäule zugleich mit der Nadel an einem Quarzfaden aufhängten. Die Anordnung hat sich auf die Dauer nicht bewährt, da die Säule sich mit der Zeit entlädt und den Quarzfaden zu sehr belastet. Die von Himstedt[7]) vorgeschlagene Versilberung des Quarzfadens nach dem Verfahren, wie es beim Versilbern von Spiegeln benutzt wird, erwies sich als mühsam und nicht recht sicher. Dolezalek erreicht eine geringere, aber vollkommen ausreichende Leitfähigkeit dadurch, daß er die Quarzfäden in die Lösung eines wasseranziehenden Salzes (Chlorkalzium u. dgl.) eintaucht. Die geringe Spur des zurückbleibenden Salzes bewirkt, daß die Oberfläche nie ganz trocken wird und schwach leitend bleibt. Die zugehörende Nadel besteht aus zwei am Rande zusammengeklebten in der Mitte etwas voneinander abstehenden Silberblattstücken. Die Luftreibung einer solchen Doppelnadel ist so groß, daß eine Dämpfungsvorrichtung entbehrlich ist. Zur Ladung genügen 60—110 Volt; bei 110 Volt Ladespannung betrug die Empfindlichkeit des Instrumentes bei einem Skalenabstande von 2 m etwa 10^{-5} Volt pro Skalenteil. Die Schwingungsdauer beträgt 20—30 Sekunden. Wie Figur 88 zeigt, stehen bei dieser Konstruktion die Quadranten auf Bernsteinfüßen. Der Mantel ist leicht abnehmbar, die Quadranten lassen sich auseinanderklappen. Der am Quarzfaden aufgehängte Spiegel ist nur einige Quadratmillimeter groß. Statt daß die Ladung durch den Quarzfaden zugeführt wird, kann die Nadel einen Augenblick mit einem feinen Drahtbüschel zur Berührung gebracht werden, der mit einer Batterie von gewünscht hoher Spannung verbunden ist.

Kleiner[8]) hat durch Abänderung des Edelmannschen Zylinderquadrantelektrometers ein sehr empfindliches Instrument geschaffen. Nadel und Quadranten sind zylindrisch und zur Aufhängung dient ein Heraeusscher Platinfaden von etwa 0,001 mm Dicke. Bei Anwendung eines solchen ca. 6 cm langen Fadens werden Schwingungsdauer und Dämpfung so groß, daß die Nadel nicht mehr imstande ist, die Luftreibung zu überwinden. Deshalb wurde der ganze Apparat

---

[1]) F. Harms, Ann. d. Phys. **10**. 816. 1903.
[2]) M. Moulin, Le Radium, 1907, p. 188.
[3]) J. del Pulgar und Th. Wulf, Ann. d. Phys. **30**. 697. 1909.
[4]) Eine Theorie des bifilaren Quadrantelektrometers ist von A. Hartwich (Wied. Ann. **35**. 772. 1888) gegeben worden.
[5]) F. Dolezalek, Verh. d. D. phys. Ges. **3**. 18. 1901; Ztschr. f. Instr. **21**. 345. 190.
[6]) F. Dolezalek und W. Nernst, Ztschr. f. Elektroch. **3**. 1. 1891.
[7]) F. Himstedt, Wied. Ann. **50**. 752. 1893.
[8]) A. Kleiner, Vierteljahrschr. d. naturf. Ges. Zürich **51**. 226. 1906.

so eingerichtet, daß er ausgepumpt und mit Wasserstoff gefüllt werden kann. Bei einem Gehänge, das nur 0,08 g wog, waren 10^{-6} Volt noch nachzuweisen.

H. SCHULTZE [1]) beschreibt ein in der Phys.-Techn. Reichsanstalt angefertigtes modernes Quadrantelektrometer, das sich durch besonders sorgfältige Ausführung auszeichnet und mit welchem die oben erwähnten Untersuchungen über das Kriechen der Nadel ausgeführt wurden. Um dauernd gute metallische Oberflächen zu erhalten, sind Quadranten und Nadel galvanisch vergoldet. Die Aufhängung geschieht mittelst Wollastondraht oder Platindraht; alle wichtigen Teile



Figur 88.

des Instrumentes sind mikrometrisch verstellbar, große Sorgfalt ist auf gute Dämpfung gelegt.

Auf ein von ELSTER und GEITEL [2]) angegebenes transportables Quadrantelektrometer mit photographischer Registrierung, das auch eine hohe Empfindlichkeit erreicht, sei nur hingewiesen.

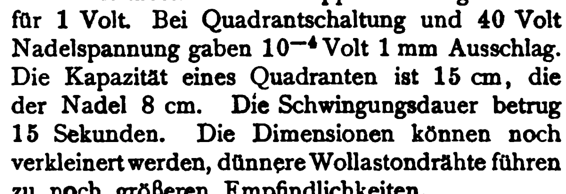
BOYS [3]) hat ein kleines „Taschenelektrometer" gefertigt, dessen Zylinderquadranten aus zwei Silberstreifen im Innern einer Glasröhre bestehen: zwischen diesen hängt an einem Quarzfaden ein Doppelstäbchen Zinn-Kupfer, dessen kontaktelektrische Differenz als Nadelspannung für die Messungen benutzt wird.

---

[1]) H. SCHULTZE, Ztschr. f. Instr. **27**. 65. 1907; **28**. 61. 1908.
[2]) ELSTER und GEITEL, Phys. Ztschr. **7**. 493. 1906.
[3]) C. V. BOYS, Electrician **27**. 255. 1891.



Nach entsprechendem Prinzip hat Paschen[1]) ein kleines Quadrantelektrometer konstruiert, das sich infolge hoher Empfindlichkeit und kleiner Kapazität, sowie stetiger Bereitschaft zum Gebrauch recht brauchbar erwiesen hat. Die Konstruktion legt keinen Wert auf genaue Proportionalität der Ausschläge mit den Potentialdifferenzen. Zwischen auf Bernstein montierten Zylinderquadranten aus Kupfer vom inneren Durchmesser ca. 9 mm und 8 cm Höhe hängt an einem Wollastondrahte ein äußerst dünn gewalztes Kupferfolienblättchen mit seiner Fläche genau in der Ebene zweier gegenüberliegender Schlitze des Zylinders. Die Drehung des nur 5 mg schweren Spiegels wird mit Fernrohr beobachtet. Die Empfindlichkeit betrug bei 2 m Skalenabstand und Doppelschaltung 82 mm für 1 Volt. Bei Quadrantschaltung und 40 Volt Nadelspannung gaben 10^{-4} Volt 1 mm Ausschlag. Die Kapazität eines Quadranten ist 15 cm, die der Nadel 8 cm. Die Schwingungsdauer betrug 15 Sekunden. Die Dimensionen können noch verkleinert werden, dünnere Wollastondrähte führen zu noch größeren Empfindlichkeiten.



Figur 89.

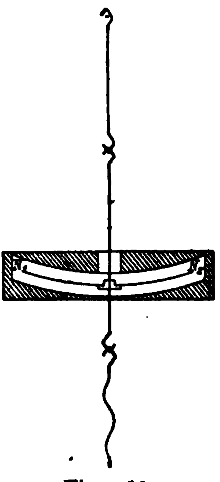
Nun mögen noch einige Instrumente Erwähnung finden, die etwas größere Abweichungen vom gewöhnlichen Typus der Quadrantelektrometer darstellen. Solche Abänderungen hat z. B. Righi[2]) getroffen, von denen nur die neuere erwähnt sein möge. Der Apparat besteht aus einer von einem starken Metallring getragenen, dünnen Aluminiumplatte, die außer einer zentralen kreisförmigen Öffnung (Figur 89) zwei einander gegenüberstehende Ausschnitte hat, welche von Radien und konzentrischen Kreisen begrenzt sind. Die Ausschnitte nehmen Winkel von 120° ein und lassen also von der Platte im wesentlichen nur zwei einander gegenüberstehende Sektoren von je 60° übrig. In sehr geringer Entfernung hängt darüber eine Aluminiumnadel, die ebenfalls aus zwei Sektorenvon je 60° besteht. In ihrer Ruhelage halbiert sie mit einem Rande den Winkel der festen Sektoren. Unterhalb der Sektoren und oberhalb der Nadel befinden sich je eine Aluminiumplatte, deren Entfernungen verändert werden können. Nadel und Sektoren einerseits und die beiden Aluminiumscheiben andererseits können miteinander verbunden werden. Besteht nun zwischen ihnen eine Potentialdifferenz, so wird die Nadel abgelenkt; die Ablenkung ist dem Quadrate der Potentialdifferenz proportional, kann aber auch durch Verminderung der Abstände zwischen den einzelnen Teilen gesteigert werden. Die auch bei diesem Apparate auftretenden Kontaktpotentialdifferenzen werden durch entsprechendes Kommutieren unwirksam gemacht. Bei höchster Empfindlichkeit erhielt Righi für 0,002 Volt einen Skalenteil Ablenkung. Für Messung größerer Spannungsdifferenzen wird die untere Platte statt mit der ihr entsprechenden oberen mit den Sektoren und der Nadel verbunden. Bifilare Aufhängung und

[1]) F. Paschen, Phys. Ztschr. 7. 492. 1906.

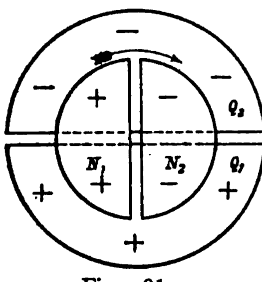
[2]) A. Righi, Rend. di Bologna (3) 7. 193. 1876; Mem. R. Acc. delle Science, Bologna (5) 4. 99. 1894.

Zuleitung der Ladung zur Nadel entsprechen der MASCARTschen Form des Quadrantelektrometers. (Die Figur 89 gibt eine Abbildung einer früheren ähnlichen Konstruktion RIGHIs).

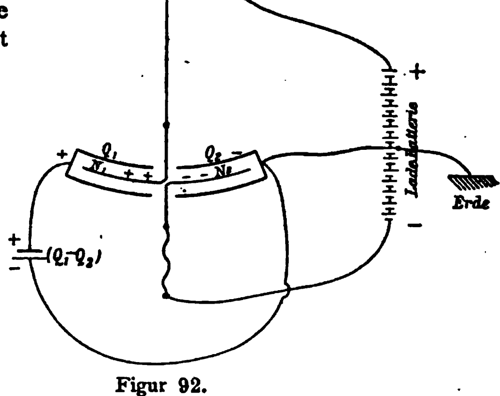
E. An die schon Seite 111 beschriebene Elektrometerkonstruktion CURIES, wobei die Nadel in zwei Teile zerlegt und die eine Hälfte positiv, die andere ebenso hoch negativ über das Potential der Schachtel geladen wurde, schließt sich die von F. DOLEZALEK[1]) angegebene Konstruktion des Binantenelektrometers an. Bei diesem Instrumente ist die vierteilige Schachtel der Quadrantelektrometer ist durch eine in zwei Hälften zerlegte Binantenschachtel ersetzt (Figur 90 und 91). Als Nadel schwebt darin eine aus zwei voneinander isolierten Hälften zusammengesetzte Kreisscheibe aus sehr dünnem Aluminiumblech. Nadel und Schachtel sind nicht eben, sondern in Gestalt flacher konzentrischer Kugelschalen ausgebildet, um das bei Quadrantelektrometer bei höheren Ladespannungen so leicht eintretende Anpendeln der Nadel an die Quadranten zu vermeiden. Es lassen sich auf solchem Wege viel höhere Spannungen anlegen und gleichzeitig wird dadurch die Festigkeit so erhöht, daß das allerdünnste Material bei der Herstellung Verwendung finden kann. Die eine Halbscheibe erhält ihre Ladung durch den als Aufhängung dienenden Platindraht, die andere durch einen nach unten spiralig herabhängenden viel dünneren Platinfaden. Die beiden Hälften der Nadel (Figur 91) werden mit den Enden einer Ladungsbatterie (Figur 92) verbunden, deren Mitte geerdet ist. Der eine Binant wird geerdet, der andere mit der zu messenden Spannung verbunden. Diese Schaltungsweise zeigt die Figur 92. (Kann in solchem Fall die Mitte der Batterie nicht geerdet werden, so verbindet



Figur 90.



Figur 91.



Figur 92.

man sie mit einem großen Widerstande, dessen Mitte man erdet.) Als Gleichung für die Abhängigkeit des Drehungswinkels von der Spannung ergibt sich $\alpha = \text{konst.} \cdot (N_1 - N_2)(Q_1 - Q_2)$ und da $N_2 = N_1$ wird $\alpha = 2\,\text{konst.}\, N(Q_1 - Q_2)$. Vergleicht man diese Gleichung mit der MAXWELLschen Gleichung für das Quadrantelektrometer: $\alpha = \text{konst.}(Q_1 - Q_2)\left\{N - \frac{Q_1 + Q_2}{2}\right\}$, so zeigt sich sofort eine Überlegenheit des Binantensystems über das Quadrantensystem. Die Ausschläge sind auch ohne Kommutation der zu messenden Potentialdifferenz proportional, und zwar auch für beliebig kleine Werte von N. Das Binantelektrometer zeigt,

[1]) F. DOLEZALEK, Ann. d. Phys. **26**. 312. 1908.

wie Versuche ergeben haben, tatsächlich auch bei Ausschlägen über 80° noch Proportionalität mit der Spannung; es kann daher vortrefflich als Zeigerinstrument gebraucht werden. Eine solche Form stellt Figur 93 dar. Auch für Spiegelablesung (Figur 94) ist das Instrument eingerichtet worden.[1]) Die Potentialmessungen sind mit diesem Instrumente nach Angaben Dolezaleks über die ganze Skala mit einer Genauigkeit von $2^0/_{00}$ ausführbar. Durch entsprechende Änderung des Nadelpotentials kann man ebensogut Millivolt wie einige Hundert Volt messen, ohne daß zu diesem Zwecke das Instrument neu aufgestellt und justiert werden müßte. Die Empfindlichkeit läßt sich maximal durch Verwendung dünnster Aufhängedrähte und erhöhter Nadelspannung bis 10 mm pro Millivolt steigern, so daß dann noch Messungen bis auf 10^{-6} Volt sich ausführen lassen. Dadurch wird freilich die Schwingungsdauer unbequem groß. Dolezalek hat zwei Instrumente gleicher Schachtel- und Nadelgröße und gleicher Nadelspannung, von denen das eine ein Quadrant-, das andere ein Binantelektrometer war, verglichen. Die Ausschläge des Binantelektrometers sind doppelt so groß, wie die des Quadrantelektrometers; dafür ist aber die Kapazität des Binantelektrometers zweimal so groß wie die des Quadrantelektrometers. Bei gleicher Kapazität sind also die Empfindlichkeiten die gleichen. Doch gilt dies nur, solange die Nadelspannung unter 200 Volt bleibt. Die Kurve der Figur 95, p. 122 zeigt den Vergleich auch für höhere Nadelspannungen. Das Quadrantelektrometer hat schon bei 800 Volt seine maximale Empfindlichkeit erreicht. Das Binantelektrometer scheint erst bei 1500 Volt einem Grenzwerte zustreben zu wollen. Nach der Methode von Seddig hat Dolezalek auch den Kraftlinienverlauf in den Schachteln beider Instrumente untersucht und gezeigt, daß dieser im Binantensysteme weit homogener ist. Vor allem spricht für dieses Instrument, daß es, einmal aufgestellt, ausschließlich durch Variation der Ladespannung Potentialmessungen im Bereiche von fünf Zehnerpotenzen erlaubt.



Figur 93.

Nicht nur das Binantelektrometer ist als Zeigerinstrument ausgearbeitet worden, sondern viel früher auch schon das eigentliche Quadrantelektrometer in mehr oder minder abgeänderten Formen. Man muß dabei freilich auf eine gleichmäßig eingeteilte Skala verzichten. So beschreibt schon Ledeboer[2]) ein elektrostatisches Voltmeter von W. Thomson, welches aus zwei parallelen Metallblechen besteht, die aus zwei gegenüberstehenden Sektoren von 60° zusammengesetzt sind und in der Mitte durch einen Metallring verbunden sind. Diese Metallsektoren sind in einem Gehäuse isoliert so angebracht, daß sie vertikal stehen. Zwischen den Metallblechen dreht sich entsprechend einer Elektrometernadel geformt auf Schneiden eine Aluminiumplatte, die einen oben auf einer Teilung spielenden

[1]) Die Instrumente werden von der Firma G. Bartels, Göttingen, hergestellt.
[2]) Ledeboer, Lum. electr. **22**. 145. 1886.

Zeiger trägt. Auch SWINBURNE[1]) beschreibt ein elektrostatisches Voltmeter, das im wesentlichen ein Multizellularquadrantelektrometer ist. Die Bewegung der Nadel wird durch Friktionsräder auf den Zeiger übertragen. Mehrere Figuren (Figur 96, 97, 98, p. 122) mögen zeigen, wie solche Instrumente heutzutage von verschiedenen Firmen als technische Meßinstrumente gebaut werden.



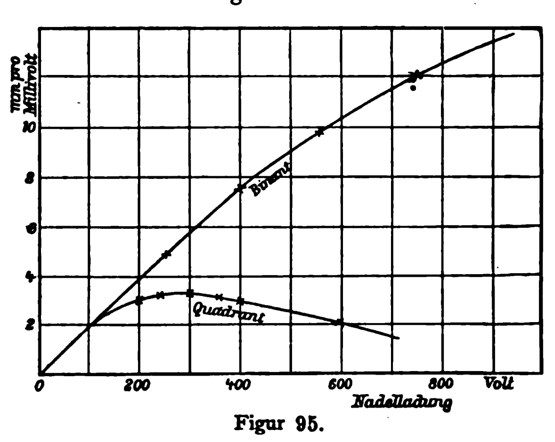
Figur 94.

F. Eine eingehende Beachtung erfordert auch die Justierung eines Quadrantelektrometers. Znnächst sind natürlich Isolationsfehler durch sorgfältiges Reinigen und durch Trocknung des Instrumentes auszuschließen.[2]) Genauere Angaben

[1]) SWINBURNE, Electrician **32**. 353. 1894.
[2]) Über besondere Trocknung mit Natrium vgl. ELSTER und GEITEL, Wied. Ann. **64**. 680. 1898.



über die weitere Orientierung finden sich zuerst ausführlich bei Hallwachs.[1]) Sind in der Ruhelage alle Elektrometerteile in die Erde abgeleitet, so soll ein Trennungsschnitt der Quadrantschachtel mit der Mittellinie der Nadel zusammenfallen. Durch Drehung des Torsionskopfes, der die Aufhängung trägt, ist dies erreichbar. Werden nun der Nadel entgegengesetzt gleiche Ladungen erteilt, während die Quadranten mit dem Gehäuse geerdet sind, so sollen nach Hallwachs nur entgegengesetzt gleiche Ausschläge entstehen können. (Die Ausschläge rühren dann von den Kontaktpotentialdifferenzen her.) Bei vielen Elektrometern läßt sich,



Figur 95.

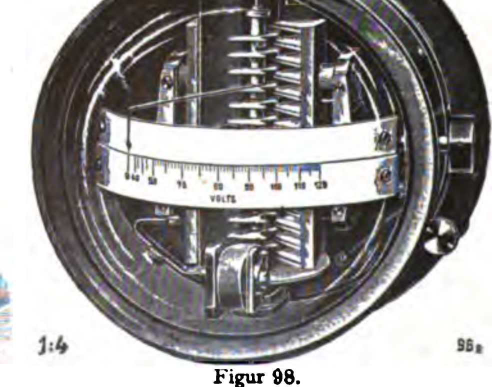
um diese Justierung zu erreichen, ein Quadrantenpaar verstellen. Durch Höhenverschiebung der Nadel wird die Empfindlichkeit geändert; denn es erfährt dadurch die Kapazität eine Änderung. Liegt die Nadel gerade in der Mitte, so hat die Kapazität ein Maximum, die Empfindlichkeit ein Minimum. Gerade diese Stellung ist im allgemeinen bei genaueren Messungen zu verwenden, denn bei ihr ist die Proportionalität des Ausschlags mit dem Drehungswinkel eine

[1]) Hallwachs l. c.; vgl. auch F. Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Physik, Heidweiler, Elektrische Messungen.



Figur 96.


Figur 97.



Figur 98.

bessere als in anderen Lagen. Auch haben kleine von selbst eintretende Wirkungen, wie Nachlängen des Drahtes, ungleiche Höhe der Quadrantenteile, Verbiegung der Nadel, den geringsten Einfluß. Stände die Drehungsachse der Nadel genau senkrecht und wären die Grenzflächen der Quadranten vollkommen eben und horizontal, so müßte (abgesehen von der verschiedenen Orientierung die Schachtelspalte zur Nadel bei verschiedenen Ausschlägen) die Kapazität des Elektrometers von dem Ausschlage unabhängig sein. Doch sind Unebenheiten der Quadranten und Ungleichmäßigkeiten der Nadel unvermeidbar, so daß dann horizontale Einstellung der Quadranten nicht die richtige Justierung ergiebt. Durch Variation der Fußschrauben des Apparates läßt sich, wie schon oben erwähnt, die Neigung der Kapazitätskurven variieren und auf diese Weise eine brauchbare Justierung erreichen.[1]) ORLICH hat übrigens für Fälle, wo es auf strenge Proportionalität nicht ankommt, Kommutierungsverfahren angegeben, welche, ohne daß besondere Justierungsvorschriften eingehalten werden, die bei einseitigen Ausschlägen auftretenden Fehlerquellen zu eliminieren, gestatten.[2]) Bei sehr genauen Messungen ist es zu empfehlen, das Elektrometer in einen zur Erde abgeleiteten Drahtkäfig einzuschließen, um elektrostatische Störungen fernzuhalten. Auch schütze man es gegen Einwirkung des Lichtes, vermeide, Gasflammen in die Nähe zu bringen, und schütze es gegen die Wirkung vonRöntgenstrahlen und von radioaktiven Substanzen, da sonst das Elektrometer und die Zuleitungen infolge der Ionisation der umgebenden Luft beständig Ladungsverluste erleiden.

Nur kurz sei darauf verwiesen, daß zur bequemen Verbindung und zu schnellem Auswechseln der Schaltungsweise mehrfach besondere Kommutatoren angegeben worden sind, so von HALLWACHS, DORN und anderen[3]), auch muß vermieden werden, daß im Momente des Ein- und Ausschaltens Reibungselektrizität an den Schlüsseln störend auftrete.

4. Absolutelektrometer.

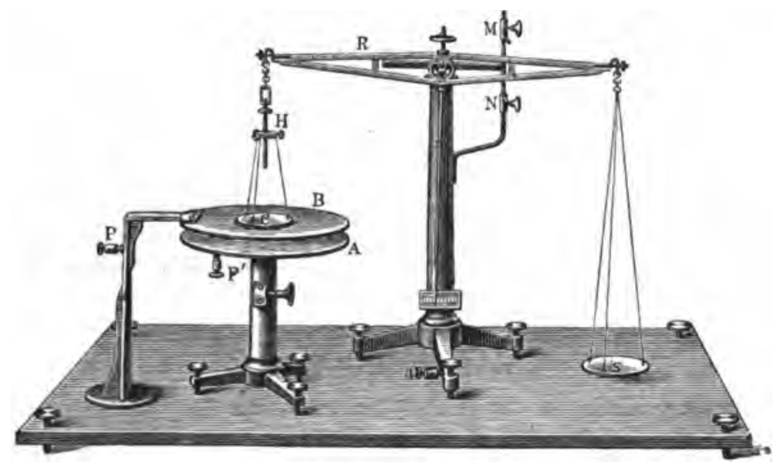
A. Im Gegensatze zu den bisher beschriebenen Elektrometern, die einer Eichung bedürfen (S. 155), haben die im folgenden zu beschreibenden Apparate eine solche Eichung nicht nötig. Sie sind sämtlich so eingerichtet, daß die anziehenden oder abstoßenden Kräfte zweier beweglichen Teile direkt in absolutem Maße ausgewertet werden können.

Die ersten derartigen Elektrometer sind nach Vorversuchen von S. HARRIS[4]) von W. THOMSON[5]) angegeben worden. KIRCHHOFF hat den Instrumenten die handliche Form einer Wage gegeben. Diese Form möge hier zunächst beschrieben werden. Eine horizontal aufgestellte Metallplatte A (Figur 99) wird von einer isolierenden Stütze getragen und kann durch eine Mikrometerschraube auf- und abbewegt werden. Mittelst der Klemmschraube p' kann ihr die gewünschte Ladung erteilt werden. Über ihr befindet sich parallel und konaxial eine kleine Metallscheibe C, die als Wagschale an dem einen Arm der Wage aufgehängt ist. Sie ist von einem sie eng umschließenden, unbeweglichen Schutzringe B umgeben, der an einem seitlichen Stative befestigt und mittelst p mit der Erde verbunden werden kann. Ebenso kann die Wage mit der Erde verbunden werden. Ist die Wage bei allseitiger Ableitung genau austariert, so wird nach Anlegen der Spannung V an die untere Platte der Potentialunterschied gegen

---

[1]) H. SCHOLL, Phys. Ztschr. 9. 915. 1908; auch SCHULTZE, Ztschr. f. Instr. 27. 65. 1907; MOULIN, Le Radium 1907, p. 145.
[2]) ORLICH, Ztschr. f. Instr. 23. 97. 1903.
[3]) HALLWACHS, Wied. Ann. 55. 180. 1895; auch G. RÜMELIN, Phys. Ztschr. 12. 460. 1911.
[4]) S. HARRIS, Phil. Trans. 1834.
[5]) W. THOMSON, Rep. Brit. Assoc. 1867, p. 497; Reprint. of Papers, p. 281.

Erde $V - V_0$ eine gegenseitige Anziehung bedingen. Das System bildet einen Kondensator von der Kapazität $\frac{f}{4\pi d}$, wobei f die Flächengröße, d der Abstand der Platten ist; die Platte vom Potential V hat also die Ladung $\frac{V \cdot f}{4\pi d}$. Bei kleinem Abstande der Platten (und nur bei solchem wird das Instrument benutzt) ist die Ladung der gegenüberstehenden, abgeleiteten Platte (nahezu) ebenso groß und ihre Flächendichte $\frac{V}{4\pi d}$. Da nun die Elektrizitätsmenge $\frac{V \cdot f}{4\pi d}$ von einer ihr in sehr kleinem Abstande gegenüberstehenden Platte mit der Flächendichte $\frac{V}{4\pi d}$, wenn der Abstand gegen die Flächenausdehnung zu vernachlässigen ist, eine vom Abstande unabhängige, zur Ebene senkrechte Kraft $2\pi \cdot \frac{Vf}{4\pi d} \cdot \frac{V}{4\pi d}$



Figur 99.

erfährt, so ist die wirkende Kraft also gegeben durch $K = \frac{f}{8\pi d^2} \cdot V^2$ oder V wird gleich $d \cdot \sqrt{8\pi \frac{K}{f}}$. Mißt man die Abstände und Flächenausdehnungen in cm, die durch aufgelegte Gewichte kompensierte Kraft in Dynen, so erhält man V in absoluten, elektrostatischen Einheiten (1 Volt = $^1/_{300}$ abs. Einh.).

Berücksichtigt man nach Maxwell [1]) die schmale Kreisspalte zwischen der beweglichen Platte und dem Schutzringe, so ist für f in obiger Formel zu setzen:

$$\frac{\pi}{2}\left\{r^2 + R^2 - (R - r)\frac{R + r}{1 + \frac{\pi}{\lg \operatorname{nat} 2} \cdot \frac{a}{R - r}}\right\} .$$

wobei r der Radius der beweglichen Platte, R der innere Radius des Schutzringes ist. Die genaue Theorie des Schutzringkondensators hat G. Kirchhoff gegeben. [2]) Daß die Platten sich vollständig anziehen, wird bei der Kirchhoffschen Potentialwage durch einen Anschlag, meist einige Bernsteinklötzchen von

[1]) Maxwell, Elektrizität und Magnetismus, §§ 217, 218.

[2]) G. Kirchhoff, Berl. Ber. 1877, p. 144.

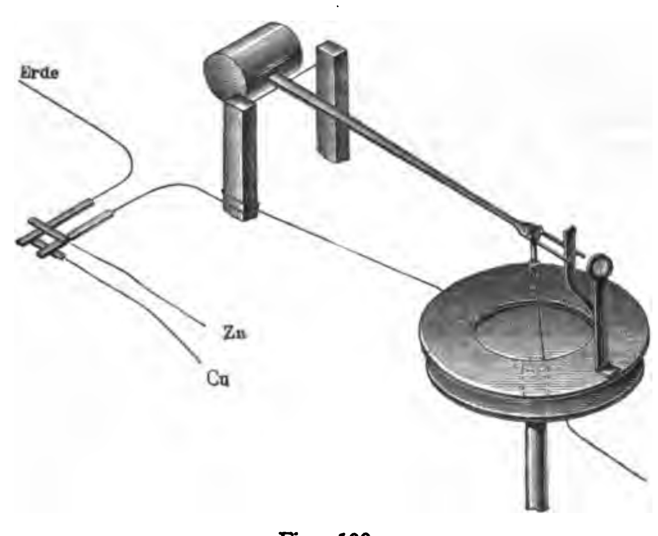
ganz bestimmter Höhe, verhindert. Der schwierigste Teil des ganzen Verfahrens ist die genaue Ausmessung des Plattenabstandes und der Flächengröße; sie hauptsächlich setzt der Genauigkeit die Grenzen. Das Verfahren ist gut für Potentialbestimmungen von 1000 Volt an.

Die ursprüngliche Anordnung von THOMSON ist komplizierter. Die beiden Platten und der Schutzring befinden sich im Innern eines Glaszylinders, der zur Leidener Flasche ausgebildet ist, die wiederum durch replenisher und Prüfungselektrometer (vgl. S. 110) auf konstanter Spannung gehalten wird. Die bewegliche Platte ist nach dem Prinzip der Federwage ausgebildet. Die Standplatte hat durch die Grundplatte des Apparates hindurch eine isolierte Zuführung und ist mit einer Mikrometerschraube um kleine Beträge verschiebbar. Ihre Stellung sowie auch die der beweglichen Platte kann mit Nonius, Teilkreis und Lupe beobachtet werden. Die feste Platte wird fürs erste zur Erde abgeleitet und eine bestimmte Kraft K, hervorgebracht durch aufgelegte Gewichte, ist nötig, um die Einstellung der beweglichen Platte herbeizuführen. Wird dann die feste Platte auf das Potential V gebracht, so muß sie um einen Betrag von l cm verschoben werden, damit die bewegliche Platte wieder einsteht. Es ist dann:

$$V = l \sqrt{8\pi \frac{K}{f}} \quad .$$

Auf diese Weise wird die schwierige Bestimmung des Plattenabstandes umgangen.

Eine andere von THOMSON angegebene Ausführungsform hat nur eine kleine Platte beweglich, Schutzring und gegenüberstehende Platte unbeweglich (Figur 100). Die bewegliche Platte ist mit drei Fäden an einem Wagearm aufgehängt, der andere Wagearm durch ein Gegengewicht ausbalanziert. Das Ende des Balkens, an dem die bewegliche Platte hängt, ist gabelförmig gestaltet und über die Gabel ist ein feines Haar gespannt, dessen Einstellung zwischen zwei Punkten einer kleinen Emailplatte oder zwischen zwei Schrauben mittelst einer Lupe beobachtet wird. Die Einstellung kann mit einer Genauigkeit von 0,005 mm geschehen.



Figur 100.

Das Schutzringelektrometer von THOMSON[1]) hat ebenso wie sein Quadrantelektrometer mehrfache Abänderungen erfahren. Nur auf einige von ihnen möge hingewiesen werden.

So hat A. M. MAYER[2]) ein beiderseits versilbertes Glimmerblättchen an eine Spiralfeder von 800 Windungen eines dünnen Messingdrahtes gehängt, wobei

---

[1]) Weitere Literatur zum Schutzringelektrometer: QUINCKE, Wied. Ann. **19**. 560. 1883; CZERMAK, Wien. Ber. **97**. 307. 1888; PASCHEN, Wied. Ann. **37**. 69. 1889.

[2]) A. M. MAYER, Am. Journ. of Soc. **39**. 513. 1890.

dafür gesorgt ist, daß sich Feder und Glimmerplatte nicht verbiegen. Die Scheibe kann mit einem Schutzring umgeben werden, der auf paraffinierten Glasstäben ruht. Unter ihr befindet sich eine mikrometrisch verschiebbare, geerdete Metallplatte. Die Glimmerscheibe wird geladen und dann von der Metallplatte angezogen; die letztere wird dann so lange verschoben, bis eine mit Fernrohr und Marke immer wieder kontrollierbare Einstellung erreicht ist. In dieser Stellung ist die Kraft, mit welcher die Scheibe darin festgehalten wird, immer die gleiche, da sie durch die Elastizität der Spiralfeder bestimmt ist.

A. PÉROT und CHR. FABRY,[1]) haben das THOMSONsche Schutzringelektrometer für Messung kleiner Potentialdifferenzen umgebildet. Die anziehende untere, feste Scheibe besteht aus halbversilbertem Glas von etwa 6 cm Durchmesser. Darüber hängt an drei Fäden eine kleine ebenso versilberte Platte von ca. 7 mm Durchmesser. Der Abstand der Platten (ca. 0,1 mm) wird durch Beobachtung der von den beiden Silberschichten erzeugten Interferenzerscheinungen festgestellt. Der Schutzring ist weggelassen.

E. PASQUINI[2]) hat ein Schutzringelektrometer gebaut, dessen bewegte Platte an einem in destilliertem Wasser schwimmenden FAHRENHEITschen Aräometer getragen wird. Die Anziehung wird durch eine Niveauänderung des Wassers ausgeglichen. Aus der Größe dieser Niveauänderung, der Dichte der Flüssigkeit, den Radien der beweglichen Platte und des Aräometers läßt sich die anziehende Kraft errechnen.

A. L. KOROLKOW[3]) hat ein Absolutelektrometer für Vorlesungszwecke angegeben, dessen bewegliche kreisförmige Aluminiumplatte, dessen Schutzringplatte mit der entsprechenden Öffnung und dessen Platte, deren Potential bestimmt werden soll, im unelektrischen Zustande vertikal anstatt horizontal angeordnet sind. Die bifilar aufgehängte bewegliche Platte wird durch Anziehung aus ihrer ursprünglichen Lage abgelenkt. Nun kann man der ihr gegenüberstehenden elektrisierten Platte und dem ihr parallelen Schutzringe (dessen Entfernung beliebig geändert werden kann) eine beliebige, meßbare Neigung gegen die Vertikalebene erteilen. Man ändert die Neigung derselben so lange, bis die bewegliche Platte gerade in das Fenster des Schutzringes hinein angezogen wird. Aus dem Gewicht der beweglichen Platte P und der gemessenen Neigung α ergibt sich als anziehende Kraft die Komponente, die die Platte eben wieder abzureißen strebt. Ist d die Entfernung der Platten, so wird die gesuchte Spannung gleich $V = d\sqrt{\frac{8\pi P \sin\alpha}{f}}$.

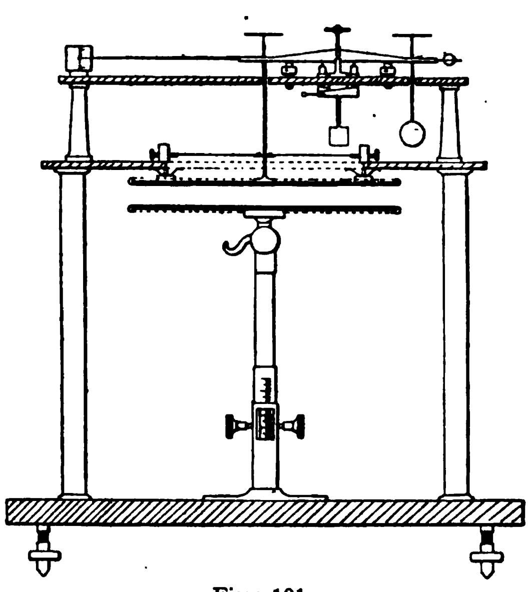
Auch E. SALMON[4]) hängt die wesentlichen Teile des Schutzringelektrometers vertikal auf; er bezeichnet sein Instrument als Torsionselektrometer. An eine isolierte Kreisplatte wird die zu messende Spannung angelegt und eine mit Schutzring versehene Kreisplatte wird auf dem Gehäusepotential gehalten. Die bewegliche Platte ist an einem Arm einer vertikal aufgehängten, kreuzförmigen Nadel aufgehängt, deren Gegenarm mit einem Gewichte belastet ist. Die Kraft, mit welcher die bewegliche Platte von der festen angezogen wird, kann durch Torsion des Aufhängedrahtes kompensiert werden. Hat die bewegliche Platte die richtige Stellung, so fällt eine an geeigneter Stelle angebrachte Platinspitze mit ihrem Spiegelbilde in einer gut justierten Glasplatte zusammen. Die zur Kompensation nötige Fadentorsion erwies sich in weitem Bereiche dem Quadrate der Spannung direkt, dem Quadrate des Plattenabstandes indirekt proportional. Durch Auswechselung der Aufhängung oder durch mikrometrische Verschiebung der festen Platte läßt sich die Empfindlichkeit variieren. Das Elektrometer, das

---

[1]) A. PÉROT und CH. FABRY, C. R. **124**. 180. 1897; Journ. d. phys. (3) **7**. 317. 1898.
[2]) E. PASQUINI, N. Cim. (5) **2**. 302. 1901.
[3]) A. L. KOROLKOW, Ztschr. f. phys u. chem. Unt. **20**. 287. 1907.
[4]) E. SALMON, Journ. d. phys. **6**. 551. 1907.

freilich kaum mehr als absolutes bezeichnet werden kann, ist brauchbar von 100 Volt bis zu Potentialen, bei denen Spitzenentladung auftritt, mit einer Genauigkeit von etwa 1 %.

ABRAHAM und LEMOINE[1]) haben das Schutzringelektrometer für Hochspannungsmessungen ausgebildet (Figur 101). Zwei Messingplatten tragen die Teile des Apparates. Die untere trägt die „feste" Platte (von 11 cm Radius). Sie kann durch ein Kugelgelenk horizontal gestellt und durch eine Zahnstange auf- und abbewegt werden und ist isoliert; sie erhält die Ladung. Die obere Messingplatte hat ein Loch, durch das die bewegliche Platte hindurchragt und trägt an drei einstellbaren Schrauben den Schutzring. Die bewegliche Aluminiumplatte (Radius etwa 6 cm) wird zentrisch im Schutzringe von drei schwach gespannten, sehr leichten, horizontalen Haltefäden eingestellt. Sie hat also feste Führung und bildet die eine Wagschale einer auf einem Aufsatze montierten Wage, die mit einer Genauigkeit von 1 mg zu arbeiten gestattet. Die Balancierung geschieht durch Gewichte am Ende des anderen Wagebalkens. Der lange, den Ausschlag angebende Zeiger ragt in der Figur nach links. Schutzring und Aluminiumscheibe bilden den mit der Erde verbundenen Leiter. Ein zweites Modell mit einfacherer Wage, die die Einstellung nur auf Zentigramme gestattet, hat bessere Isolation und macht Messungen bis 100000 Volt[2]) möglich. Die Entfernung der Platten, die mehrere Zentimeter betragen kann, wird bis auf $^1/_{1000}$ cm genau gemessen. Untersuchungen über die Wirksamkeit des Schutzringes, die mit diesem Apparate ausgeführt wurden, ergaben, daß der bei verschiedenem Plattenabstande gemessene Wert des Potentiales nur dann konstant blieb, wenn der Abstand kleiner als die halbe Schutzringbreite war.[3])



Figur 101.

B. Ein anderes Prinzip der absoluten Elektrometer stellt das Zylinderelektrometer von BICHAT und BLONDLOT[4]) dar. Es beruht auf der axialen Anziehung, die zwei konzentrische, ineinander bewegliche Zylinder aufeinander ausüben und die innerhalb gewisser Grenzen von ihrer gegenseitigen Stellung unabhängig ist. Der isoliert, vertikal und fest aufgestellte äußere Zylinder wird auf das Potential gebracht, das man messen will (Figur 102). Der innere Zylinder ruht in der Mitte seiner Länge auf einem in seinem Innern befestigten Systeme zweier gekreuzter Schneiden, mittelst derer ihn der eine Arm einer empfindlichen Wage

---

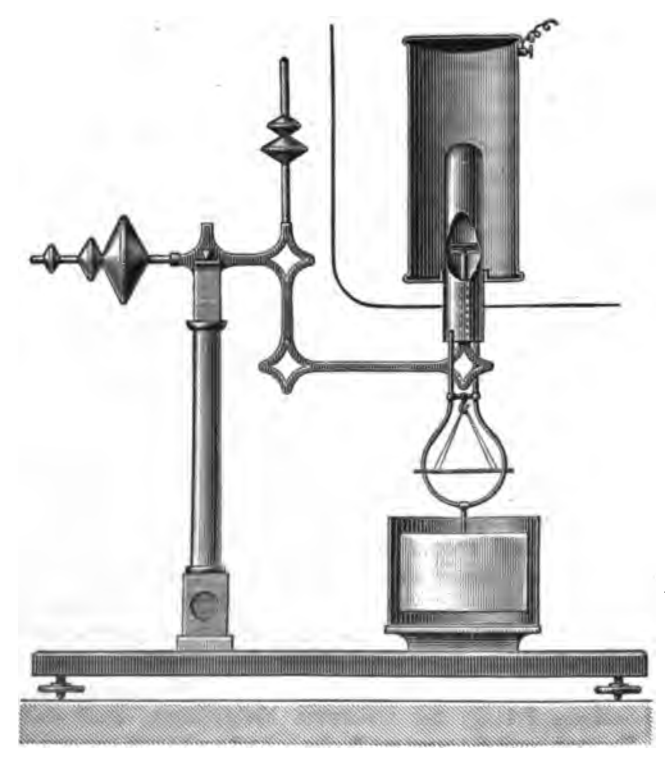
[1]) E. ABRAHAM und J. LEMOINE, Journ. d. phys. (3) **4.** 466. 1895.

[2]) Nach Angaben C. MÜLLERS dürfte es aber wegen seiner scharfen Krümmungen kaum über 40000 Volt brauchbar sein.

[3]) Andere Abänderungen des Schutzringelektrometers sind noch vielfach angegeben worden. So von JAUMANN, Wien. Ber. (2) **95**, 651. 1887; **101.** 83. 1892; P. CURIE, C. R. **115.** 1068. 1892; G. GUGLIELMO, Acc. dei Lincei (5) **2.** 178. 1893; A. H. BORGESIUS, Ztschr. f. Instr. **14.** 438. 1898; eine Anordnung, die KIRCHHOFFsche Wage zur Messung von Potentialen im freien Raume hinlänglich bequem zu machen, findet sich bei M. DIECKMANN, Phys. Ztschr. **10.** 832. 1909.

[4]) E. BICHAT und R. BLONDLOT, C. R. **102.** 753. 1886; C. R. **103.** 245. 1886.

trägt. Der Zylinder ist unten mit einem Bügel und mit einer Wagschale versehen, auf den die Gewichte gelegt werden, die die Anziehung der beiden Zylinder kompensieren sollen. Unterhalb der Wagschale hängt noch ein Papierzylinder in einer ihn eng umschließenden Messinghülse als Dämpfer. Ausäquilibriert ist der innere Zylinder, durch Schraubgewichte auf der anderen Hälfte des Wagebalkens. Das Potential in absoluten, elektrostatischen Einheiten ist gegeben durch die Formel $V^2 = 4 \lg \text{nat} \frac{R}{r} g G$, wo g die Erdbeschleunigung, G die Gewichtsstücke, r und R die Radien der beiden Zylinder bedeuten. Es lassen sich Potentiale von 5000—30000 Volt messen. — Das Instrument ist verhältnismäßig einfach zu handhaben und wird daher auch vielfach für Unterrichtszwecke benutzt. Eine etwas abgeänderte Konstruktion ist von Noack[1]) angegeben worden.



Figur 102.

Bichat und Blondlot selbst haben noch eine etwas modifizierte Form[2]) angegeben, bei der die Einstellung statt durch aufgelegte Gewichte auch mittelst eines am Wagebalken angebrachten Spiegels abgelesen werden kann.

G. Lippmann[3]) hat ein sphärisches, absolutes Elektrometer angegeben. Eine isolierte Metallkugel ist durch einen Vertikalschnitt in zwei gegeneinander bewegliche Halbkugeln geteilt, die sich bei der Ladung auf ein Potential V mit der Kraft $K = V^2/8$ abstoßen. Die eine Halbkugel ist fest, die andere an drei vertikalen Fäden so aufgehängt, daß sie eine sich selbst parallele Verschiebung erfahren kann. An zwei der Fäden ist ein Spiegel angeklebt, mit welchem der

---

[1]) K. Noack, Abhandl. z. Didaktik u. Philosophie d. Naturwissenschaften, Bd. 2, Heft 1, p. 51, 1906.

[2]) Bichat und Blondlot, Physikal. Revue 2. 360. 1893.

[3]) G. Lippmann, C. R. 102. 666. 1886; Bull. d. l. Soc. intern. d. électr. 3. 116. 18.

Ablenkungswinkel α abgelesen wird. Ist p das unveränderliche Gewicht der beweglichen Halbkugel, so ist $K = V^2/8 = p \cdot \operatorname{tg} \alpha$. Bei einer empfindlicheren Konstruktion sind die beiden Halbkugeln von einer mit der Erde verbundenen sphärischen Kupferhülse umgeben. Dann gilt, wenn R' und R'' die Radien der beiden Kugeln sind, $K = \frac{1}{8} \frac{R''^2 V^2}{(R'' - R')^2}$.

Die Ablesung der Ablenkungen geschieht mit einem bis 50 mal vergrößernden Mikroskope.

Ist ein Leiter fest, der andere beweglich, wie das bei allen den oben beschriebenen absoluten Elektrometern der Fall ist und vermehrt sich bei der Bewegung die Kapazität des Systems um dC, so ist die von den elektrischen Kräften geleistete Arbeit gleich $dT = \frac{(V_1 - V_2)^2}{2} \cdot dC$. J. PIONCHON[1]), der sich mit der Theorie der absoluten Elektrometer befaßt hat, stellt fest, daß jedes System, für das man dT/dC berechnen kann, zur absoluten Bestimmung der Potentialdifferenzen brauchbar ist.

5. Andere Elektrometerformen.

Besondere Erwähnung mögen zunächst zwei auf optischen Messungen beruhende Elektrometer finden. Das eine ist angegeben worden von J. und P. CURIE.[2]) Zwei rechteckige Quarzplatten werden normal zur Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors so geschnitten, daß die längere Seite ihres Rechtecks auch zur optischen Achse normal ist. Sie sind nur wenige Hundertel Millimeter dick und werden so aufeinander gekittet, daß die elektrischen Achsen in ihnen entgegen gerichtet sind. Die äußeren Flächen werden bis auf einen schmalen Rand versilbert. Bei Herstellung einer Potentialdifferenz zwischen den beiden Platten erfährt die eine in Richtung der längeren Seite eine Verlängerung, die andere eine Verkürzung, im ganzen die Doppelplatte eine Durchbiegung, deren Größe an einer Nadel abgelesen werden kann. Die Ablenkungen sind den Potentialdifferenzen proportional, die Isolierung ist eine sehr gute. Die Empfindlichkeit ist nicht groß; bei passender Plattendicke lassen sich Potentiale von 0—600 Volt auf 0,5 Volt genau messen.

In einer anderen Anordnung mißt F. POCKELS[3]) die Änderung der Doppelbrechung des Quarzes im elektrischen Felde mittelst eines BABINETschen Kompensators. Um die Messung in weißem Lichte auszuführen und die starken Temperatureinflüsse auf den Gangunterschied zu kompensieren, ist außerhalb des Feldes in den Gang der Lichtstrahlen vor und hinter der ersten Quarzplatte noch je eine halb so lange, senkrecht zur Hauptachse geschnittene Quarzplatte eingeschaltet.

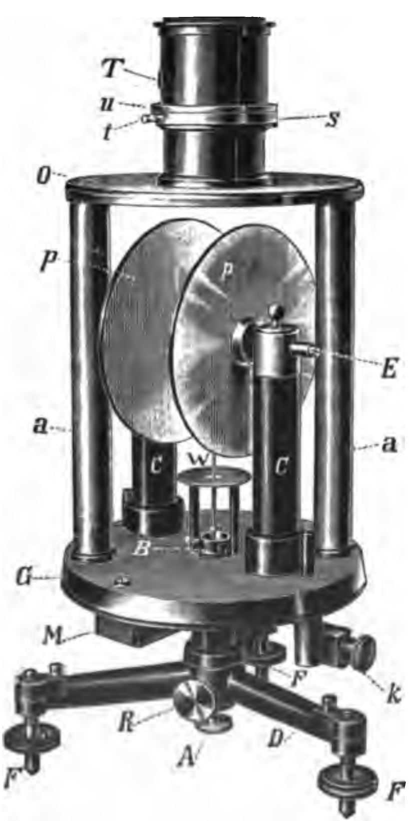
Während bei den Quadrant- und Binantelektrometern die Nadel sich parallel zu den letzteren in einem durch die Konstruktion bedingten unsymmetrischen Felde bewegt, kann auch die Drehung eines Körpers im homogenen Felde (wenn der Körper geneigt gegen die Kraftlinien des Kondensators liegt) zur Potentialmessung benutzt werden, und zwar ist sie dem Quadrate der Potentialdifferenz proportional. GRAETZ und FOMM[4]) haben einen solchen dielektrischen Spannungsmesser angegeben. Ein Scheibchen oder Stäbchen aus einem Isolator wie Schwefel, Ebonit, Schellack, ist so im Zwischenraume eines KOHL-

[1]) J. PIONCHON, Journ. d. phys. (2) **1.** 231. 1890.
[2]) J. und P. CURIE, C. R. **106.** 1287. 1888.
[3]) F. POCKELS, Verh. d. Naturf. u. Ärzte, Braunschweig 1897, p. 56.
[4]) L. GRAETZ und L. FOMM, Wied. Ann. **53.** 85. 1893; **56.** 635. 1894.

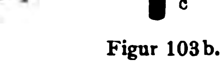
Rausch schen Kondensators aufgehängt, daß die Scheibennormale oder Stäbchenachse unter 45° gegen die Kraftlinien geneigt ist. Bei Ladung der Platten sucht sich der Körper mit seiner größten Ausdehnung in die Kraftlinienrichtung einzustellen. Mit Spiegel und Skala wird die Drehung beobachtet. Die Entfernung der Platten muß natürlich größer sein, als die dem Potentialunterschiede entsprechende Schlagweite (vgl. S. 134). Statt des dielektrischen Drehkörpers ist auch ein metallischer angewendet worden; dann muß aber die halbe Plattenentfernung größer sein als die Schlagweite, um das Überspringen der Funken zu verhüten.[1])

Nach demselben Prinzipe ist von Bjerknes[2]) ein Instrument erdacht worden, dessen konstruktive Verbesserung von Ebert und Hoffmann[3]) in Figur 103 a, b dargestellt ist. Ein dünnes Aluminiumellipsoid hängt an Quarz- oder Metallfäden zwischen zwei vertikalen Metallplatten, an die die Spannung gelegt wird. Gegen die Feldrichtung hat es wiederum eine Neigung von 45°. Die Aufhängung trägt unten noch einen Spiegel und einen kleinen Kupferzylinder, der in permanentem Magnetfelde starke Dämpfung bewirkt. Durch Änderung der Plattenentfernung kann das Instrument für einen ziemlich weiten Meßbereich brauchbar gemacht werden (10 bis 10000 Volt). Die Kraftwirkung, die ein Ellipsoid im homogenen elektrischen Felde erfährt, kann theoretisch berechnet werden, daher kann das Instrument auch als Absolutelektrometer dienen.

Von C. Christiansen[4]) ist ein ähnliches Plattenelektrometer angegeben worden, bei dem zwischen den beiden Kondensatorplatten eine Doppelplatte aus zwei verschiedenen Metallen hängt, die durch ihre Kontaktpotentialdifferenz geladen ist. Es dient namentlich zur Messung dieser Kontaktpotentialdifferenzen.



Figur 103 a.



Figur 103 b.

6. Hochspannungsmessung.

A. Während im allgemeinen ein Braun sches Blättchenelektrometer im allgemeinen nur bis zu Spannungsdifferenzen von 10000 Volt brauchbar ist[5]), und ebensoweit die elektrostatischen Voltmeter nach Thomson und das eben er-

---

[1]) Vgl. auch L. Lombardi, N. Cim. (4) 2. 360. 1895 und R. Fellinger, Ann. d. Phys. 7. 333. 1902.

[2]) Bjerkness, Wied. Ann. 48. 594. 1893.

[3]) H. Ebert und M. W. Hoffmann, Ztschr. f. Instr. 18. 1. 1898.

[4]) C. Christiansen, Wied. Ann. 48. 726. 1893.

[5]) W. B. v. Czudnochowski hat (Ztschr. f. phys. u. chem. Unters. 16. 346. 1903) ein Elektrometer, dessen Blättchen aus 0,1 mm dickem Kupferblech besteht, zur Messung höherer Spannungen bis 50000 Volt verwendet.

wähnte Instrument von EBERT und HOFFMANN, so läßt sich das Seite 118 beschriebene Elektrometer von RIGHI bis zu höchstens 30000 Volt und das Schutzringelektrometer in der Form von ABRAHAM und LEMOINE bis 40000 Volt verwenden. Die Messung höherer Spannungen bietet erhebliche Schwierigkeiten, daher sind für diese Zwecke besondere Apparate konstruiert worden. Die wichtigsten dieser „Hochspannungselektrometer“ mögen hier eine von den übrigen Elektrometern gesonderte Beschreibung finden.

Das Instrument von HEYDWEILER[1]) ist im wesentlichen eine Drehwage. Es beruht auf der gegenseitigen Abstoßung eines Ringes und einer Kugel, die auf die zu messende Spannung geladen werden, während die Umgebung sich auf dem Potentiale Null befindet. Diese Wirkung ist, gleichförmige Verteilung der Elektrizität vorausgesetzt, Null bei konzentrischer Lage von Kugel und Ring. Entfernt man die Kugel längs der Achse aus der konzentrischen Lage, so wächst die Kraft bis zu einem Maximum. In der Lage maximaler Wirkung ist sie nur in geringem Maße von dem Abstande zwischen Ring und Kugel abhängig, die Kugel befindet sich dort in einem nahezu gleichförmigen Felde. Eine Ausführung des Instrumentes ist aus Figur 104 zu ersehen, wobei der gegen Luftströmungen und äußere elektrische Einflüsse schützende Mantel fortgelassen ist. In eine in der Mitte des Instrumentes befindliche Kugel sind zwei horizontale passend gebogene Arme eingeschraubt, die in Kugeln von 2 cm Durchmesser enden. Die mittlere Kugel hat eine Bifilaraufhängung, die zum Schutze gegen Entladungen in einer Röhre eingeschlossen und darin verschiebbar ist. An der Röhre sind seitlich zwei Ringe von 10 cm Durchmesser aus 5 mm dickem Drahte so befestigt, daß die Kugeln an den Enden der Arme auf ihren horizontalen Achsen liegen und daß die von den Ringen auf sie ausgeübten Drehungsmomente sich addieren. Durch Änderung des Fadenabstandes der Bifilaraufhängung wird die Richtkraft geändert. Alle Metallteile sind aus Messing gefertigt. Die mittlere Kugel trägt nach unten einen Glasstab mit Spiegel und Dämpferflügel. Das ganze System wird von einem Ebonitringe und einem Holzstative getragen. Die beobachteten Drehungen sind angenähert den Quadraten der angelegten Potentialdifferenzen proportional. Bei guter Ausführung ist das Instrument zur Messung von Spannungen bis 60000 Volt brauchbar, mit einer Genauigkeit von ca. 1%. Nullpunktsverschiebungen kommen bei dem Instrumente nicht vor. Geeicht wird es mit dem Schutzringelektrometer. Die Eichung geschieht bei geringem Abstande der Bifilaraufhängung.



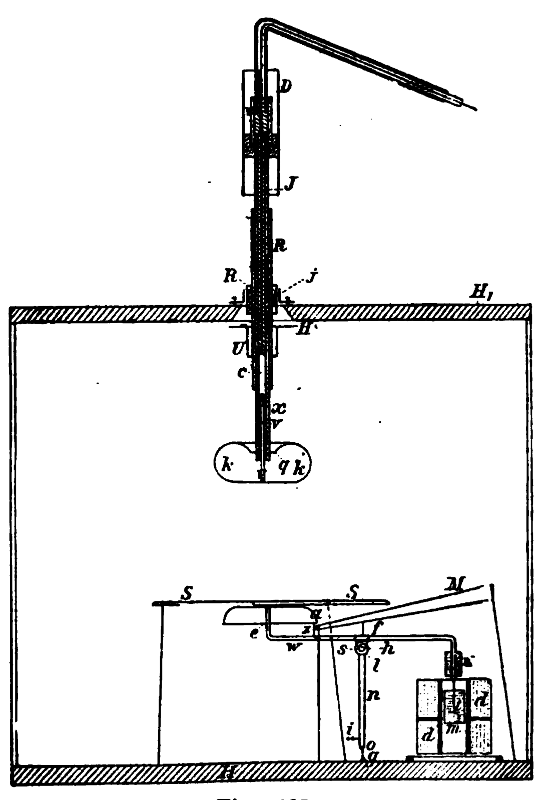
Figur 104.

B. Sollen Spannungen über 60000 Volt gemesen werden, so mehren sich die Schwierigkeiten ganz bedeutend, da die Isolierung der Apparate dann meist versagt. Man hat deshalb zunächst zu einigen indirekten Meßmethoden gegriffen.

So hat CRÉMIEU[2]) sein „Statovoltmeter“ als indirekte Meßmethode konstruiert. Das Prinzip des Apparates ist die Kompensation der elektrischen Anziehung

[1]) AD. HEIDWEILLER, Ztschr. f. Instr. **12**. 377. 1892; Wied. Ann. **48**. 111. 1893.
[2]) V. CRÉMIEU, C. R. **138**. 563. 1904.

zwischen dem einen Ende eines leicht beweglichen Hebels und einem auf das zu messende Potential geladenen Körpers durch die elektrodynamische Abstoßung zwischen einer Spule am anderen Ende des Hebels und einer festen Spule, die beide vom gleichen willkürlich veränderbaren Strom durchflossen werden. Kompensiert man bei zwei verschiedenen Spannungen die elektrostatische Anziehung durch entsprechende Regulierung des Spulenstromes, so ergibt sich infolge der zweimaligen Gleichheit der Drehungsmomente in der Nullstellung: $V' : V'' = i' : i''$. Die Empfindlichkeit kann durch Änderung der Entfernung zwischen dem Hebelende und dem anziehenden Leiter geändert werden. Bei größter Empfindlichkeit zeigten noch 2 Volt einen merklichen Ausschlag. Nach obenhin ist die Crémieusche Ausführung des Apparates bis 40000 Volt verwendbar. Für exakte Eichung anderer Elektrometer (eine Spannung muß natürlich erst einmal bekannt sein) und für genaue Messung hoher Funkenpotentiale ist die Methode sehr wertvoll. Der Apparat ist auch für höhere Spannungen in brauchbare Form gebracht worden. So zeigt die Figur 105 eine von Müller[1]) benutzte und ausgeführte elektrostatisch-elektrodynamische Spannungswage für 1000 bis 140000 Volt.



Figur 105.

Ein anderes Prinzip der indirekten Messung hoher Potentiale ist von Peukert[2]) angeregt worden. Es besteht darin, die Spannungsmessung dadurch zu erleichtern, daß entweder eine Unterteilung der zu messenden Spannung mittelst mehrerer gleichartiger Widerstände (die für Messung hoher Wechselstromspannungen freilich induktionsfrei sein müssen) vorgenommen wird; es wäre dann $E = e \cdot (R/r)$, wo E, R die Gesamtspannung und der Gesamtwiderstand sind, e, r die entsprechenden Teilgrößen; oder daß die Unterteilung durch einige gleichmäßige Kondensatoren erreicht wird, die hintereinander geschaltet sind. Dann ist $E = n \cdot e$, wo n die Zahl gleicher Kondensatoren ist.

Der zweite Weg ist von Benischke[3]) technisch verwertet worden. Er legt die zu messende Spannung an einige kleine Kondensatoren, an den einen der Kondensatoren ein gewöhnliches statisches Voltmeter (das bis 7500 Volt zeigt). Die Schwierigkeit besteht in der Erreichung gleicher Kondensatoren. Da dies

[1]) C. Müller, Ann. d. Phys. **28**. 585. 1909.
[2]) W. Peukert, Elektrot. Ztschr. **19**. 657. 1898.
[3]) G. Benischke, Elektrot. Ztschr. **22**. 265. 1901.

nicht glückt, muß das Voltmeter für den durch die Zahl und Größe der Kondensatoren gewählten Spannungsbereich von neuem geeicht werden.[1])

Das Prinzip der Spannungsteilung durch Herstellung eines Spannungsabfalles in einem Widerstande benutzt VOIGT.[2]) Als Widerstandsmaterial benutzt er einen gut polierten Ahornholzstab von 0,7 cm Dicke und 120 cm Länge, der in einer Mischung von Paraffin und Wachs eingebettet ist. Zwar hat der Widerstand des Holzes einen großen Temperaturkoeffizienten, doch wird außer für gleichmäßiges Gefüge des Stabes auch für konstante Temperatur seiner ganzen Länge gesorgt und zur Messung nicht der Absolutwert, sondern das Verhältnis der Widerstände zweier Längenteile verwendet. Liegt an einem Stabende die Spannung, am anderen Erde und wird von einem zwischenliegenden Punkte mit dem Hochspannungselektrometer von HEIDWEILLER gegen Erde die Spannungsdifferenz V' gemessen, dann ist die Gesamtspannung gegeben durch $V = V' \cdot (w'/w'')$. Große Sorgfalt erfordert dabei die Zuführungsstelle der Spannung. Bezüglich der exakten Durchführung muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

C. Zu den indirekten Methoden der Messung hoher Spannungen sind noch zwei dem Gebiete der Entladungserscheinungen in Gasen angehörende Meßmethoden zu zählen. Die eine davon ist folgende, die zuerst E. WARBURG[3]) in einem Bereiche von 4000—12000 Volt prüfte. Er fand, daß der von einer Spitze, an der das Potential V liegt, zu einer gegenüberstehenden Platte gehende Strom durch die Formel $i = A \cdot V \cdot (V - V')$ gegeben ist, wobei A und V' Konstanten sind, und zwar V' das sogenannte Minimumpotential[4]), bei dem der Strom gerade noch bestehen bleibt. Die Untersuchungen sind von MÜLLER[5]) mit einer KIRCHHOFFschen Potentialwage [Form von ORGLER[6])] bis zu 42000 Volt ausgedehnt worden und es zeigte sich auch in diesem Bereiche eine bis auf 1 % gehende Genauigkeit mit den berechneten Werten. Leider geben die Spitzen nicht über eine längere Zeit konstante Ströme, so daß da eine stete Kontrolle nötig wird.

Die andere Methode beruht auf der Tatsache, daß zur Funkenentladung zwischen zwei Elektroden bekannter Form, Größe und Entfernung eine ganz bestimmte Potentialdifferenz nötig ist. Der Eintritt der Funkenentladung unter festen äußeren Bedingungen hängt von der Intensität des Feldes ab, diese aber ist durch Form, Abstand und Potentialdifferenz bestimmt, so daß bei Festhaltung der ersten beiden Faktoren aus der Schlagweite des Funkens ein Schluß auf die Potentialdifferenz berechtigt ist.[7]) Die äußeren Bedingungen sind Temperatur und Druck, sie geben dem Gase eine bestimmte elektrische Festigkeit. Es ist hier nicht die Stelle auf alle die zahlreichen Untersuchungen über Funkenpotentiale einzugehen. Erwähnt sei aber, daß mit zunehmendem Drucke das Funkenpotential anwächst, weil dieser Umstand bei den bald zu beschreibenden direkt anzeigenden Elektrometern für hohe Spannungen von Wichtigkeit ist. Schon frühzeitig beobachtete man auch die Erscheinung der Funkenverzögerung, d. h. die Tatsache, daß Spannungen größer als sie den Funkenpotentialen entsprechen, bei den gegebenen geometrischen Anordnungen längere Zeit aufrecht erhalten werden können, ehe der Funke plötzlich überspringt. HERTZ fand die Einwirkung ultravioletten Lichtes auf diese Verzögerung und WARBURG konnte

---

[1]) Eine Anwendung der Unterteilung durch Kapazitäten benutzt auch M. DIECKMANN, (Phys. Ztschr. 11. 14. 1910). Parallel einem Kondensator mißt er die Spannung mit einem EDELMANNschen Saitenelektrometer.

[2]) E. VOIGT, Ann. d. Phys. 12. 385. 1903.

[3]) E. WARBURG, Ann. d. Phys. 67. 72. 1899.

[4]) Vgl. dieses Handbuch Band III.

[5]) C. MÜLLER, l. c.

[6]) A. ORGLER, Ann. d. Phys. 1. 159. 1900.

[7]) Über die sehr zahlreiche Literatur vgl. dieses Handbuch Band III.

zeigen, daß bei Aufhebung dieser Verzögerung, die übrigens auch mittelst jeder anderen Ionisierungsmethode erreicht werden kann, das Funkenpotential bei gegebener geometrischer Anordnung einen immer gleichen Wert hat. Die zu bestimmter Elektrodengröße und zu bestimmter Schlagweite gehörenden Potentiale sind vielfach genau gemessen worden.[1])

Die folgende Tabelle von HEYDWEILLER[2]) gibt für kleinere Schlagweiten und Kugeln verschiedener Radien die bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur gemessenen Funkenpotentiale.

$r = l$ in Zentimeter	0,25	0,5	1,0	2,5
	Funkenspannungen			
0,1	4830	4800	4710	
0,2	8370	8370	8100	
0,3	11340	11370	11370	
0,4	13800	14400	14400	
0,5	15600	17400	17400	18300
0,6	17100	19800	20400	21600
0,7	18300	21900	23100	24600
0,8	18900	24000	26100	27300
0,9	19500	25500	28800	30000
1,0	20100	27000	31200	32700
1,1	20700		33300	35700
1,2	21000		35400	38400
1,3	21600		37200	41100
1,4	21900		38700	43800
1,5	22200		40200	46200
1,6			41400	48600

Bei größeren Schlagweiten ist die Übereinstimmung der Resultate der einzelnen Forscher nicht immer eine sehr gute, das hängt von der Art und Genauigkeit der Meßmethode, davon, ob die Elektroden mehr oder weniger freistehen und von verschiedenerlei Umständen ab. Eine der Arbeit von MÜLLFR entnommene (gekürzte) Tabelle über die Ergebnisse bei Kugeln von 5 cm Radius möge das zeigen.[3])

Schlagweite	VOIGT	MÜLLER	TÖPLER	ALGERMISSEN
1,0		31390		
1,2	38000	36810		38000
1,5	45700	44310		
2,0	57700	56000		58000
2,5	67000	65180		
3,0	73000	71200	77500	80500
3,5	78200	75300		
5,0	89600	83800		
10,0		91930	144000	
15,0		94700	170000	
17,0		107000	178000	

Es kann also bei nicht allzu hohen Spannungen die Schlagweite (bei Aufhebung der Verzögerung) direkt zum Messen des Potentials verwendet werden,

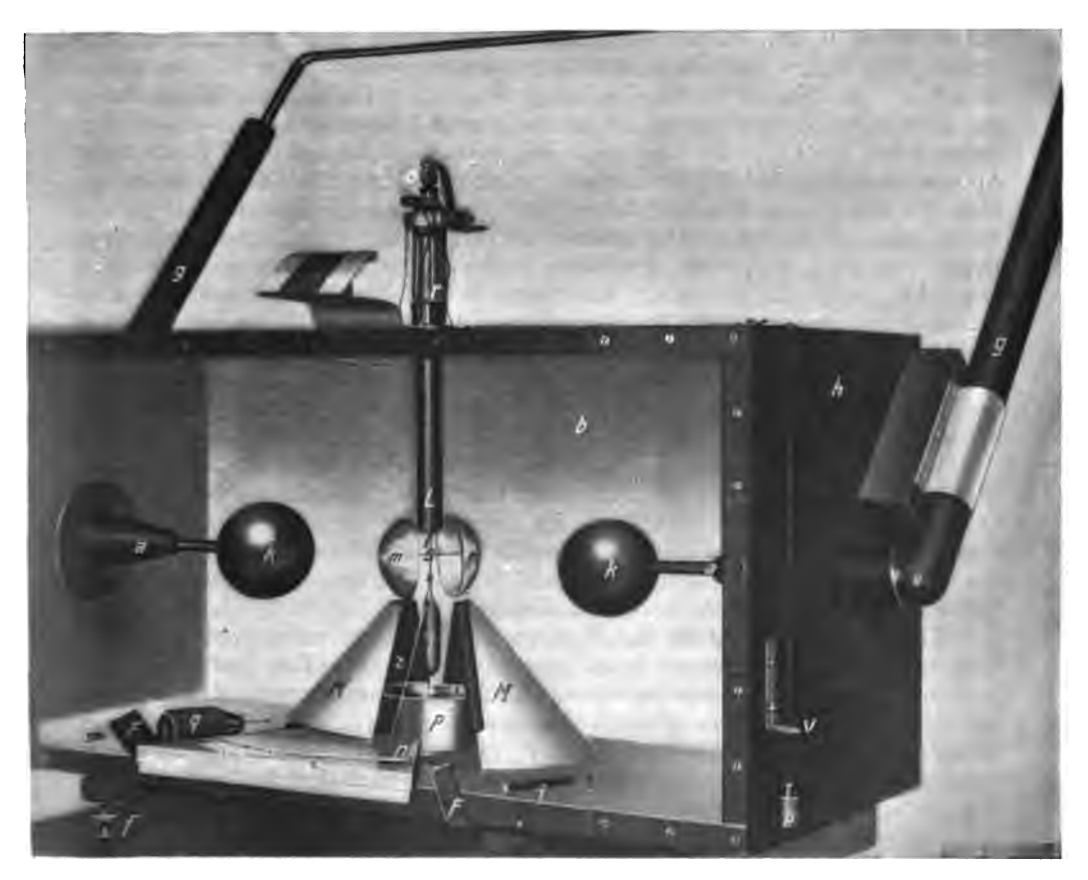
[1]) Eine Zusammenstellung der Untersuchungen bis 1900 gibt H. STARKE, Ztschr. f. Instr. **23**. 54. 1903. Neuere Untersuchungen der Schlagweiten, insbesondere bei höheren Potentialdifferenzen sind angestellt worden von E. VOIGT, Ann. d. Phys. **12**. 405. 1903; J. ALGERMISSEN, Ann. d. Phys. **19**. 1007. 1906; M. TÖPLER, Ann. d. Phys. **19**. 191. 1906; H. LOHMANN, Ann. d. Phys. **22**. 1003. 1907; MÜLLER, l. c.; VILLARD u. ABRAHAM, C. **153**. 1201. 1911 und anderen.

[2]) A. HEYDWEILLER, Wied. Ann. **48**. 213. 1893.

[3]) Siehe dazu auch die Kontroverse MÜLLER-TÖPLER, Ann. d. Phys. **29**. 153. 1909.

bei ganz hohen Potentialen zum wenigsten zu einer schätzungsweisen Ermittelung des gesuchten Wertes.

D. Ein empirisches Zeigerelektrometer für Messung hoher Spannungen, das mittelst der Schlagweitenbestimmung geeicht werden kann, hat C. MÜLLER[1]) konstruiert (Figur 106). Das Gehäuse von der Größe $70 \times 30 \times 27$ cm, das innen mit Stanniol ausgekleidet ist, kann vollkommen horizontal eingestellt werden. Die beiden symmetrisch liegenden Hochspannungskörper *k* sind vernickelte 7 cm-Kugeln, die vom schwingenden System etwa 8 cm entfernt sind. Die isolierten Zuführungen sind mit größter Sorgfalt durchgeführt. Das schwingende System besteht aus zwei Aluminiumschalen von 5 cm Öffnung und 3 cm Radius. Da



Figur 106.

Krümmungsmittelpunkt und Drehachse zusammenfallen, ist erreicht, daß die Teile der Skala annähernd gleich groß werden. Die Skala mit Spiegelglas sitzt am Vorderrande des Gehäusebodens, als Zeiger dient ein Glasfaden mit schwarzer Spitze *z*. Durch Feinregulierung und durch Drehung des Torsionskopfes erfolgte die genaue Nullpunktseinstellung. Die Aufhängung ist eine bifilare, die Spannung, die nötig ist, erhalten die Fäden (Phosphorbronzebänder) durch leicht einhängbare und auswechselbare Zylindergewichte *q*. Sie dienen zur Einstellung auf einen anderen Meßbereich und sind in ihrer Größe so abgeglichen, daß sie mit dem Stahldrahtflügel, den sie tragen, und der in Paraffinöl taucht, gerade aperiodische

[1]) C. MÜLLER, Ann. d. Phys. **28**. 592. 1909.

Dämpfung bewirken. Das Instrument läßt sich für 4 Meßbereiche: 3000—12500, 6000—25000, 12000—50000, 24000—100000 Volt in raschem Wechsel benutzen. Die Elektrizitätsverluste waren außerordentlich gering.

In neuester Zeit sind von verschiedenen Verfassern ungefähr gleichzeitig brauchbare Hochspannungsmesser angegeben worden, die den Elektrizitätsverlust durch Büschelentladung und den Funkenübergang zwischen den einzelnen Elektrometerteilen dadurch vermeiden, daß sie den ganzen Apparat erhöhtem Gasdrucke aussetzen.

A. Tschernyscheff[1]) gibt einen (im wesentlichen Crémieuschen) Hochspannungsmesser von 10000—180000 Volt an. Er ist eine Verbindung des absoluten Schutzringelektrometers mit einem Dynamometer. Die Elektrometerplatten haben 6 bzw. 12 cm Durchmesser. Die obere und ihr Schutzring sind geerdet, die untere Spannungsplatte kann geerdet werden. Der Plattenabstand ist 2 cm. Die bewegliche Scheibe hängt am einen Ende eines Wagebalkens, am anderen hängt eine Spule, die in eine zweite konzentrisch gestellte mit der sie in Reihe geschaltet ist, hineinragt. Die gesuchte Spannung wird gleich einer Apparatkonstanten mal der Stromstärke in den Spulen. Die Gleichgewichtslage wird mit Skala und Fernrohr festgestellt. Der ganze Apparat ist mit einem Messinggehäuse umgeben (Durchmesser 24 cm, Höhe 35 cm) und kann dem Druck von 10 Atmosphären ausgesetzt werden. Die Zuführung geschieht von unten her durch Ebonitröhren. Ausströmen von Elektrizität tritt erst bei sehr hohen Potentialen auf und ist von geringer Bedeutung; die Anziehungskräfte sind bei dem geringen Abstande sehr bedeutend. Die Eichung erfolgt durch Gewichtauflegen auf die bewegliche Platte, die Berechnung der Konstanten aus den Dimensionen des Instrumentes. Es ist für Gleich- und Wechselstromspannungen gut verwendbar.

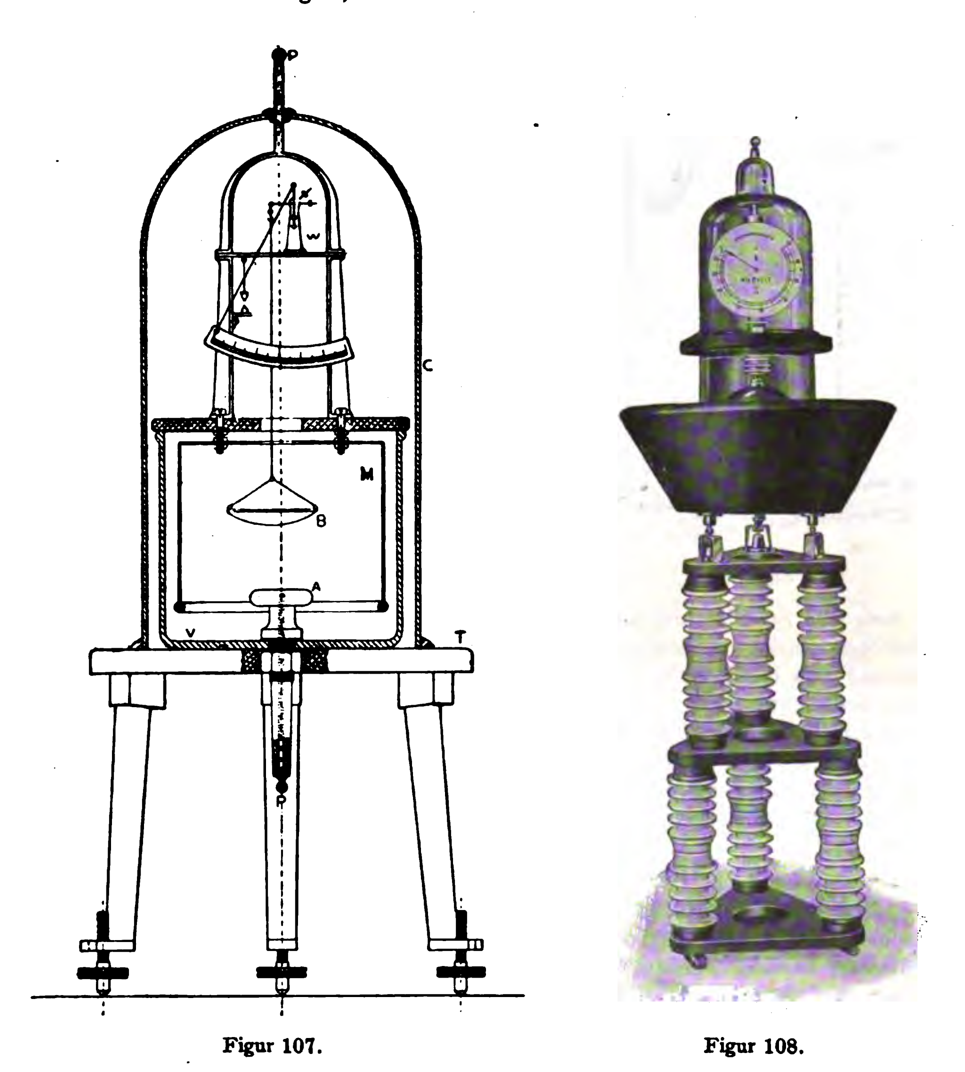
Ebenso hat E. A. Watson[2]) zur Messung von Potentialen bis 200000 Volt ein statisches Voltmeter verwendet, dessen beweglicher Teil sich in komprimierter Luft befindet. C. E. Guye und A. Tscherniavski[3]) setzen ein Braunsches Elektrometer in luftdichtem Gehäuse einem Druck von 10 Atm. aus. Die Konstante des Instrumentes bleibt auch bei diesen hohen Drucken nahezu unverändert. Die Eichung geschah unter normalem Drucke.

Technische Meßapparate für Hochspannung werden schon von mehreren Firmen gebaut. Zwei davon seien hier noch erwähnt. Das Instrument der Weston-Instrument Company ist ein empirisches Zeigerinstrument, das für verschiedene Meßbereiche bis 200000 Volt gebaut wurde (Figur 107). Von einer festen Elektrode *A* wird die bewegliche *B*, die mit feiner Aufhängung an einem Wagebalken hängt, mehr oder weniger angezogen, je nach dem Meßbereiche, den das am anderen Wagebalken hängende Gegengewicht herausgreift. Die Drehung überträgt sich auf einen Zeiger. Der ganze Teil des Apparates, der durch das Glasgefäß *V* gebildet wird, steht in Öl. Dieses dämpft die Bewegung der Platte *B*, bedingt aber auch, daß die anziehende Kraft von der Dielektrizitätskonstante des Öles abhängig ist, so daß bei jeder Neufüllung des Instrumentes eine neue Eichung stattfinden muß. Bei sehr hohen Potentialen liegt übrigens die Platte *A* außerhalb des Gefäßes.

Auch die Firma Siemens und Halske baut ein Hochspannungselektrometer, das auf der Anziehung zweier in Öl eingeschlossener Elektroden beruht. Die eine Elektrode bildet einen äußeren Stanniolbelag des Ölgefäßes. Die andere Elektrode hängt in Form einer Schale mit abgerundeten Rändern im Öl an einem Metallband, welches über eine Rolle auf der Zeigerachse geht. Die Einstellung

[1]) A. Tschernyscheff, Phys. Ztschr. **11**. 445. 1910.
[2]) E. A. Watson, Electrician **62**. 937. 1909.
[3]) E. Guye und A. Tscherniavski, C. R. **150**. 911. 1910.

erfolgt durch die Gegenwirkung einer Zugfeder, von der ein Bronzeband über eine zweite Scheibe auf der Zeigerachse geht und die bei der Drehung der Zeigerachse gespannt wird. Die letztere Scheibe ist nicht rund, sondern von solcher Form, daß die Skala eine nahezu proportionale Teilung erhält. Der Zeiger ist aus Glas gefertigt. Die Vorrichtungen zum Schutze gegen äußere Felder sind folgende. Das Ölgefäß steht in einer Wanne mit abgerundeten Rändern, die es bis zur halben Höhe umgibt; die obere Elektrode ist von einer Glocke mit eben-



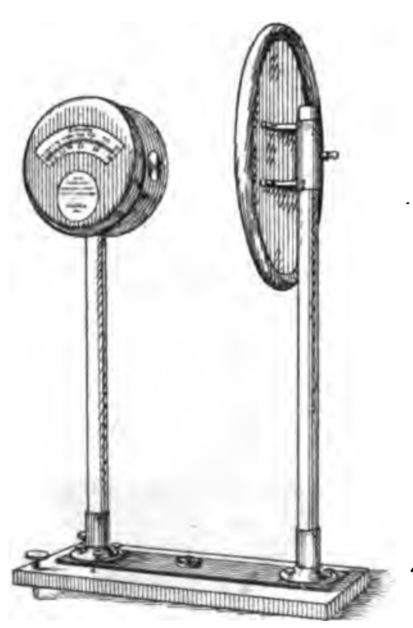
Figur 107. Figur 108.

solchen Rändern umgeben, die sich leitend an das Gehäuse des Systems anschließt. Die Ränder von Wanne und Glocke liegen ungefähr in gleicher Höhe. Das Instrument ruht auf einem Gestell von Porzellanisolatoren. Es dient zu Messungen bis 150000 Volt (Figur 108).

Ein von den bisher beschriebenen Konstruktionen etwas abweichendes Hochspannungselektrometer ist jüngst von Abraham und Villard[1]) angegeben worden.

[1]) H. Abraham und P. Villard, Journ. d. phys. (5) 1. 525. 1911.

Es wird von der Firma Carpentier ausgeführt (Figur 109a u. b). Im Innern einer auf hohem Glasfuß stehenden zylindrischen Schachtel von etwa 20 m Durchmesser, deren Kanten sorgfältig abgerundet sind, hängt an zwei dünnen Stahlbändern R, R' ein horizontaler Stab als Horizontalpendel, dessen Bewegung sich auf einen Zeiger I überträgt, der dann durch ein Glasfenster in der Schachtel beobachtet wird. An einem Ende des Horizontalpendels ist eine gut wirkende Luftdämpfung angebracht, das andere Ende trägt eine Aluminiumkapsel D, eine Art Kolben, der in eine vorgesehene Öffnung des Gehäuses eng einpaßt. Das System der ganzen Dose und der Kapsel bildet also einen einzigen Leiter, von dem ein Oberflächenteil Bewegungen ausführen kann, die sich auf den Zeiger übertragen. Gegenüber dem beweglichen Wandteile steht ebenfalls auf Isolierfuß eine breite vertikale Scheibe, die diesen Teil anzieht. Je nach der Entfernung, in welcher diese Scheibe aufgestellt wird, kann man dem Apparate verschiedene Empfindlichkeiten geben. Die Wirkung des Elektro meters ist also so, daß die Kapsel unter Einwirkung elektrostatischen Zuges sich so weit zur Scheibe hinbewegt, bis die durch Bewegung des Pendels aus der Gleichgewichtslage entstehende Gegenkraft die anziehende Kraft ausgleicht. Der Abstand von Platte und Dose beträgt z. B. bei 200000 Volt 20 cm. Der Apparat kann auch ohne Anwesenheit der Scheibe als „Unipolarelektrometer“ ohne großen Empfindlichkeitsverlust Verwendung finden; man soll ihn dann in mindestens 1 m Entfernung von den umgebenden Gegenständen halten. Er bietet dann genug Sicherheit zur Messung der außerordentlich hohen Potentialmessungen von 200000—300000 Volt gegen Erde.



Figur 109a.

Figur 109b.

7. Kapillarelektrometer und Kollektoren.

Zur Potentialmessung zwischen zwei Punkten kann immer dann, wenn ein geschlossener Stromkreis vorhanden ist, statt des Elektrometers ein galvanisches Voltmeter benutzt werden. Alle die verschiedenen Strommeßapparate, Galvanometer, wie sie an anderer Stelle des Handbuches beschrieben werden, können dazu Verwendung finden, wenn sie als Nebenschluß mit hohem Eigenwiderstande an die zu untersuchenden Stellen angeschlossen werden. Kennt man den in ihnen fließenden Strom und ihren Widerstand, so lassen sich die Potentialunterschiede nach dem Ohmschen Gesetze finden. Beschrieben werden möge von diesen nicht statischen Instrumenten hier nur ein für recht kleine Potentialdifferenzen geeignetes Voltmeter, das auf Polarisationserscheinungen beruht, das Kapillarelektrometer, das zuerst von Lippmann[1]) angegeben worden ist. Die Oberflächenspannung des Quecksilbers gegen verdünnte Schwefelsäure wird durch auftretende Polarisation geändert. In einer engen Kapillare, wo die Depression des Quecksilbers ein Maß für die herrschende Oberflächenspannung

[1]) G. Lippmann, Pogg. Ann. **149**. 547. 1873; C. R. **76**. 1407. 1873; **83**. 278. 1876.

gibt, kann diese Wirkung beobachtet werden. Dem auf diesem Prinzip beruhenden Meßinstrumente hat LIPPMANN folgende Form gegeben (Figur 110). Eine lange, oben offene Glasröhre endigt unten in eine sehr feine Spitze und ist mit Quecksilber gefüllt, das durch die Kapillarkraft in der Röhre gehalten wird. Diese Spitze taucht in ein Glasgefäß, das unten mit Quecksilber, darüber mit etwa 30 %iger Schwefelsäure gefüllt ist. An dem die Glasröhre tragenden Stative sind Klemmen angebracht, von denen Platindrähte α und β zu dem Quecksilber in Glasröhre und Glasgefäß führen. Verbindet man α mit dem negativen, β mit dem positiven Ende der zu untersuchenden Potentialdifferenz, so findet an der Spitze infolge der auftretenden Polarisation eine Verschiebung (ein Zurücktreten) des Meniskus statt, welche mit Hilfe des Mikrometermikroskopes *M* beobachtet wird. Durch einen auf die Quecksilberoberfläche ausgeübten Druck kann der Meniskus wieder auf sein ursprüngliches Niveau zurückgebracht werden. Zu diesem Zwecke steht das obere Ende der Glasröhre durch einen Schlauch mit einer Schraubenpresse *V* und einem Quecksilbermanometer in Verbindung, an dem die der zu messenden Potentialdifferenz proportionale Druckänderung ablesbar ist. Ungefähre Proportionalität von Spannung und Druck findet nur bis zu einem Spannungsunterschiede von 0,95 Volt statt; hierfür erreicht die Oberflächenspannung ein Maximum, bei weiter zunehmender Spannung wird sie wieder geringer. Mit Hilfe eines Normalelementes und passender Widerstände läßt sich das Instrument leicht eichen.

Figur 110.

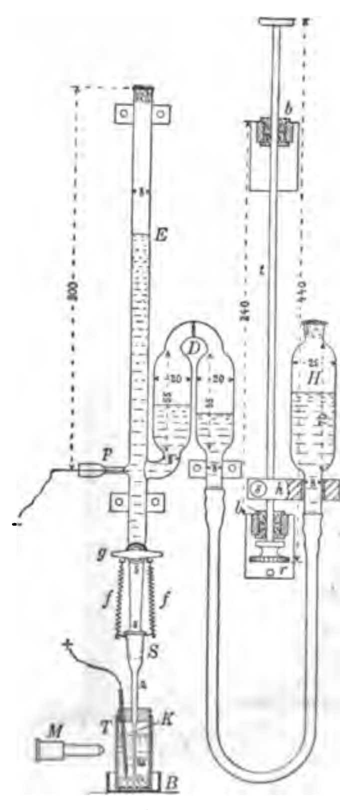
Das Kapillarelektrometer, das als Meßinstrument hauptsächlich in der experimentellen Physiologie die ausgedehnteste Verwendung findet[1]), ist vielfach in verbesserter Form ausgeführt worden und die bei ihm sich abspielenden Prozesse sind Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Da sie an einer anderen Stelle des Handbuches ausführlich beschrieben werden, möge hier nur auf einen Teil der einschlägigen Literatur[2]) verwiesen werden und noch auf eine neue Form der technischen Ausführung, die ihm von ZEHNDER[3]) gegeben worden ist. Es hat sich ergeben, daß das Instrument nur dann gute Ergebnisse liefert, wenn seine Kapillare möglichst neu hergestellt, sein Quecksilber möglichst

[1]) Über solche Verwendung unterrichtet z. B. R. TIGERSTEDTs Handbuch der physiologischen Methodik, Bd. II, 1908.

[2]) L. GRAETZ, Beibl. **3**. 633. 1879; G. GON, Proc. Roy. Soc. **30**. 32. 1880; A. CHERVET, C. R. **97**. 669. 1883; P. CLAVERIE, Journ. d. phys. (2) **2**. 420. 1883; OSTWALD, Ostw. Ztschr. **1**. 403. 1887; BERGET, C. R. **53**. 12. 742. 1892; GONY, C. R. **114**. 657. 1892; P. PASCHEN, Wied. Ann. **39**. 43. 1890; G. VARNIR, N. Cim. (4) **7**. 393. 1898; BEHN, Wied. Ann. **61**. 748. 1897; G. J. BURCH, Proc. R. Soc. **71**. 102. 1902; S. W. J. SMITH, Phil. Mag. (5) 398. 1903. und andere.

[3]) L. ZEHNDER, Ztschr. f. Instr. **30**. 275. 1910.

rein ist und wenn sich der Quecksilberstand während der Messungen nicht ändert. Bei der Anordnung von Zehnder (Figur 111) wird mit einem Druckapparate nach dem Prinzip des Luftthermometers ein so großer Druck erzeugt, daß sich mit oder ohne an das Elektrometer angelegte Spannung der Meniskus in der Kapillare *k* jedesmal auf denselben Teilstrich des Okularmikrometers *M* einstellt. Das Quecksilber des Druckapparates soll wegen der Berührung mit dem Gummischlauche nie zum Quecksilber des Elektrometers hinüberfließen. Das Gefäß *H*, das den Hg-Vorrat enthält, ist mit Lederfutter in einen Messinghalter *h* von quadratischer Form eingepaßt, der Halter ist aufgeschlitzt und mit einer Schraube auf eine Messingstange festgeklemmt; diese wird in Holzbacken auf und abgeschoben und dadurch das Gefäß in der Höhe verstellt. Das Rohr *E* trägt in der Höhe des Ansatzes für das Gefäß *D* einen bei *p* eingeschmolzenen Platindraht (wo der negative Pol angelegt wird) etwas tiefer einen eingefetteten Hahn, mit dem die Kapillare abgesperrt werden kann. Unterhalb des Hahnes sitzt der Schliff *S*, der in ein dünnes Rohrstück übergeht, das sich schließlich zu einer Kapillare von 0,5 mm verengt. Der Schliff hat den Zweck, rasch die Kapillare auswechseln zu können ohne das ganze Elektrometer reinigen und neu füllen zu müssen. Als Gefäß für die Schwefelsäure ist ein planparalleler Trog vorgesehen; dahinein taucht als positiver Pol ein in eine feine Glasröhre eingeschmolzener Platindraht. Legt man die Spannung an die Pole, so muß der Meniskus seine neue Lage plötzlich aufsuchen, sonst ist irgend etwas nicht rein. Dann wird *H* gehoben bis der Meniskus wieder die ursprüngliche Stellung einnimmt. Nachdem vorher die Skala für das betreffende Rohr mit bekannten Spannungen geeicht worden ist, berechnet man aus gemessenen Einstellungen der Quecksilbersäule in *E* die gesuchten Spannungen.



Figur 111.

Im Bilde sei endlich noch vorgeführt eine einfache in physikalischen Instituten vielfach verwendete Form des Kapillarelektrometers, die von Ostwald[1]) angegeben ist. Sie reguliert die Empfindlichkeit des Apparates durch Neigung der Kapillare (Figur 112).

Die untere Empfindlichkeitsgrenze des Kapillarelektrometers beträgt nach Einthoven 0,013 Millivolt. Die zu solcher Empfindlichkeit erforderlichen Kapillaren sind so enge, daß das Instrument dann nur träge reagiert. Anzuführen ist wohl noch, daß das Kapillarelektrometer eine ganz erhebliche Kapazität hat.

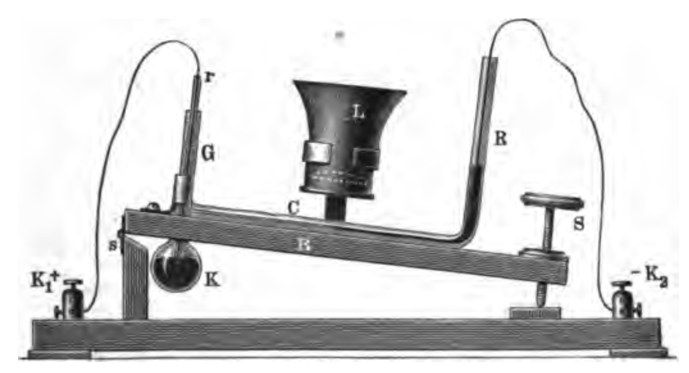
Kurz hingewiesen sei auch auf einige Hilfsmittel zur Potentialmessung in der freien Atmosphäre.[2]) Es sind dies die sogenannten Kollektoren, Apparate, die das Potential der betreffenden Stelle des Raumes (gegen Erde) annehmen und mit einem geeigneten Elektrometer verbunden werden. Man unterscheidet:

1. die Spritzkollektoren, isoliert aufgestellte Flüssigkeitsbehälter mit einer Ausflußspitze; sie ermöglichen die Messung des an einer Stelle der Atmosphäre

[1]) W. Ostwald, l. c.
[2]) Vgl. dazu dieses Handbuch Band III: Atmosphärische Elektrizität.

herrschenden Potentiales dadurch, daß sie durch die von der Spitze sich ablösenden Tropfen — also durch fortgesetzte Ladungsteilung — auf das in der Umgebung der Spitze herrschende Potential gebracht werden. Man läßt die Flüssigkeit, Wasser, Alkohol, entweder unter eigenem oder unter erhöhtem Drucke, oder gemischt mit Luft oder unter Anwendung von einer Art Inhalationsapparates (zur Erzielung sehr feiner Verteilung und damit verbundener Flüssigkeitsersparnis) austreten.

2. Radium- und Flammenkollektoren; sie beruhen auf dem Ausgleich des Potentials unter dem Einflusse der in der Luft gebildeten Ionen. Hierher gehören auch die Dochte, langsam unter Ionenbildung verbrennende mit einem Salz getränkte Baumwollfäden und auch die Aktinoelektroden, amalgamierte Zinkplatten, die unter dem Einflusse des Lichtes negative Ladung bis zum Ausgleiche



Figur 112.

mit dem Potential der Umgebung verlieren. Bei ihnen allen können durch die gebildeten Ionen erhebliche Störungen des Feldes und der Beobachtungen hervorgerufen werden. Bei ruhiger Luft sammeln sich allzuleicht Ionen eines Vorzeichens im Überschusse in der Nähe der Kollektoren an. Daher sind die Angaben dieser Kollektoren bei Messungen im Freien von der Windstärke, die ein verschieden schnelles Wegführen der Ionen mit sich bringt, abhängig.[1])

Unter Anlehnung und teilweiser Verwendung einer von W. Kaufmann im 4. Bande des Müller-Pouilletschen Lehrbuchs der Physik 1909 gegebenen Tabelle sei hier eine ungefähre Übersicht über die Meßbereiche und Empfindlichkeiten sowie über Ablesungsart und Kapazität der Elektrometer gegeben:

Bezeichnung	Meßbereich in Volt	Empfindlichkeit 1 Skalenteil = Volt	Ablesung	Bemerkungen über Kapazität
Blättchenelektrometer (versch. Konstruktion)	50—200		meist willkürliche Skala	
Elektrometer nach Braun	500—1500 1000—3000 oder 2000—10000		in Volt geeichte Skala	etwa 20 cm
Kippelektrometer nach Wilson		$5 \cdot 10^{-3}$	Mikrometer-mikroskop	wenige cm
Elektrom. n. Wichert mit Quarzfäden . .		0,5—1	Mikroskop mit Mikrometerteilung	wenige cm

[1]) Eine gute, neuere Vergleichung der mit den verschiedenen Kollektoren erhaltenen Ergebnisse findet sich bei M. Moulin, Ann. d. chim. et phys., Bd. 10, p. 40, 1907.

Bezeichnung	Meßbereich in Volt	Empfindlichkeit 1 Skalenteil = Volt	Ablesung	Bemerkungen über Kapazität
Elektrom. nach Wulf mit Quarzfäden		1,1	Mikroskop mit Okularskala	3—4 cm
Elektrometer n. Hurmuzescu		$2 \cdot 10^{-2}$—$1 \cdot 10^{-3}$	Kompensation	
Elektom. n. Hankel		bis $1/_{150}$		
Saitenelektrometer		1	Mikroskop	4—10 cm
Elektrometer nach Elster u. Geitel		$3 \cdot 10^{-3}$	Mikroskop	2 cm
Multicellularelektrometer	40—120 oder 150—400		In Volt geeichte Skala	groß
Quadrantelektrometer nach W. Thomson, Mascart etc.		$1 \cdot 10^{-2}$—$1 \cdot 10^{-3}$	Fernrohrablesung	
nach Dolezalek		$1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-4}$	"	ca. 50 cm
nach Kleiner		bis $1 \cdot 10^{-6}$	"	
Taschenelektrom. nach Boys		bis 10^{-4}		ca. 50 cm
Quadr. nach Righi	$2 \cdot 10^{3}$ bis 30000	bis $2 \cdot 10^{-3}$	"	
Binantenelektrometer		bis $0,5 \cdot 10^{-4}$	Zeiger- oder Spiegelablesung	2 × der des Quadrantelektrom.
Kirchhoffsche Wage	1000—10000		Mikrometerschrauben mit feiner Teilung oder Mikroskop	
Salmonsche Elektr.	100 V. bis Spitzenentladung			
Abraham u. Lemoine	bis 40000 V.			
Bichat u. Blondlot	5000—30000		Spiegelablesung	
Elektrom. Ebert u. Hoffmann	10—10000 V.		Spiegelablesung	
Heydweiller	bis 6000		"	(Genauigkeit 1%)
Statovoltmeter nach Crémieux	bis 40000	2 Volt noch lesbar		
Spannungswage von Müller	1000—140000		Zeigerablesung	
Zeigerelektrometer v. Müller	3000—12500 6000—25000 12000—50000 24000—100000		Zeigerablesung	
Tscharnyscheff	10000—180000		Skala u. Fernrohr	
Watson	bis 200000		Zeigerablesung	
Weston Co.	bis 200000			
Siemens u. Halske	bis 150000			
Abraham u. Villard (Carpentier)	200000—300000 gegen Erde		Skala und Zeiger	
Kapillarelektromter	0,013 bis 0,95 V.	bis $13 \cdot 10^{-6}$ V.	Mikroskopables.	sehr groß

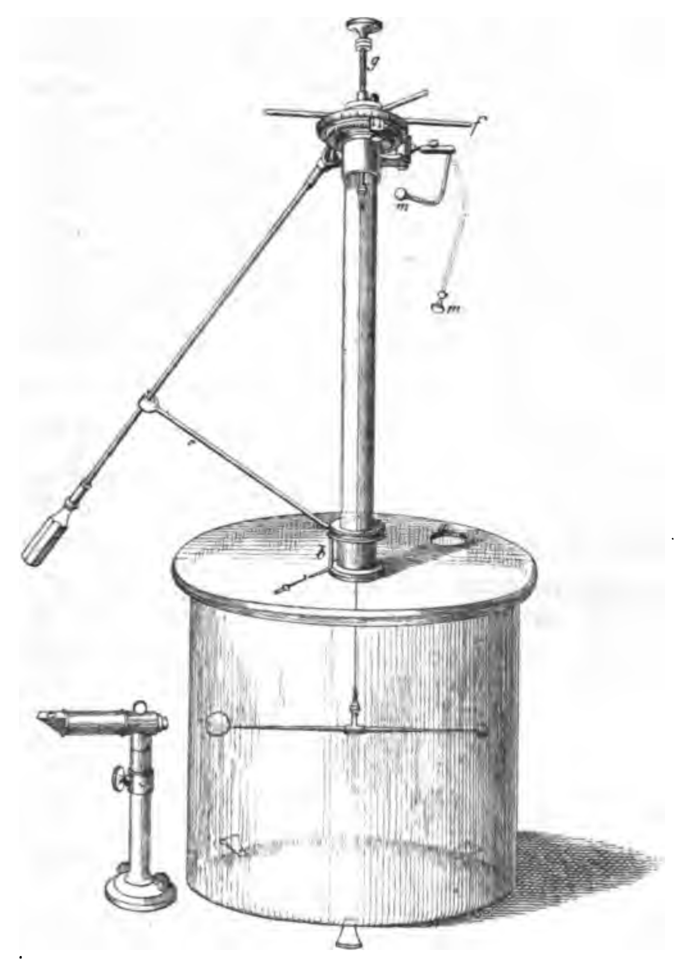
II. Messung von Elektrizitätsmengen.

I. Ruhende Elektrizitätsmengen.

A. Handelt es sich nur um den Nachweis irgendeiner Elektrizitätsmenge, so kann dazu irgendein Elektroskop oder Elektrometer Verwendung finden, das je nach der Größe der nachzuweisenden Menge von entsprechender Empfindlichkeit zu wählen sein wird. Sollen quantitative Messungen der Elektrizitätsmengen vorgenommen werden, so verbindet man am besten das Elektrometer mit einem Faradayschen Gefäße [1]), einem zylindrischen Blechgefäße, das möglichst geschlossen ist und isoliert aufgestellt wird. Der Ausschlag, den ein elektrisierter

[1]) Faraday, Phil. Mag. 1843.

Leiter beim Eintauchen in einen FARADAYschen Zylinder an einen mit diesem verbundenen Elektrometer erzeugt, kann als Maß der auf dem Leiter vor dem Eintauchen befindlichen Elektrizitätsmenge gelten, da der Leiter eben nach dem Eintauchen seine ganze Elektrizitätsmenge verloren hat. Um die Messungen richtig ausführen zu können, muß das Elektrometer auf Ladungen geeicht werden, indem man einen isolierten Leiter bekannter Kapazität mit einer konstanten Spannungsquelle lädt und je nach Bedarf beliebig oft im FARADAYschen Käfig entlädt.



Figur 118.

Man benutzt dazu entweder ein an langem isolierenden Halter angebrachtes Probescheibchen, oder eine Kugel an langem Seidenfaden oder nach HARMS [1]) auch wohl aus einem geladenen Gefäße abfallende Wassertropfen. (Über die Eichmethoden vgl. p. 155.) Erwähnt sei noch, daß zur Feststellung einer Ladung die Berührung im FARADAYschen Käfige nicht nötig ist, die auf den Wänden des Faradaykäfigs influenzierte Ladung beim Eintauchen ohne Berührung ist von gleicher Größe wie die auf dem Leiter befindliche Ladung.

B. Zur Messung von Elektrizitätsmengen eignet sich weiter die COULOMBsche Drehwage (Figur 118). Ein feiner Faden, der an seinem unteren Ende einen

[1]) F. HARMS, Ann. d. Phys. 10. 816. 1903.

leichten Wagebalken aus Schellack trägt, ist oben an einem Torsionskopfe mit guter Kreisteilung befestigt. Das eine Ende des Wagebalkens trägt eine kleine leitende Kugel, das andere ist durch ein Gegengewicht, meist eine Glimmerscheibe, die gleichzeitig als Luftdämpfung wirkt, austariert. Als leitente Kugel dient meist ein vergoldetes Hollundermarkkügelchen. An einem isolierten Stabe wird eine genau gleichgröße zweite Kugel in der Höhe der beweglichen Kugel festgehalten. Man nennt sie Standkugel. Das ganze System befindet sich in einem weiten Glaszylinder, der mit einer Glasplatte bedeckt ist, die für eine den Faden enthaltende Glasröhre und für die Standkugel zwei Durchbohrungen aufweist. Vor dem Versuche wird die bewegliche Kugel so eingestellt, daß sie die Standkugel eben sanft berührt. Wird die Standkugel nun geladen, so verteilt sich die Ladung auf beide Kugeln und die bewegliche wird abgestoßen. Die Stellung der beweglichen Kugel wird entweder auf einer dem Glasdeckel eingeritzten Skala oder von außen mit Fernrohr und Okularmikrometer abgelesen oder es ist an dem Aufhängefaden ein Spiegel direkt mitbefestigt, dessen Drehung mit Fernrohr und Skala beobachtet wird. Die Torsion des Fadens wird am Torsionskreise abgelesen. Wenn beide Kugeln unelektrisch sind, so bildet der Wagebalken mit dem nach dem Mittelpunkte der Standkugel zeigenden Radius einen Winkel α; sind beide Kugeln geladen, so bildet der Wagebalken den Winkel β mit dieser Richtung. Der Abstand der beiden Kugelmittelpunkte voneinander beträgt $2\,a \sin\frac{\beta}{2}$, wenn a die Entfernung jeder Kugel vom Mittelpunkte der Drehwage ist. Bezeichnet F die Kraft zwischen den beiden Kugeln, so wirkt senkrecht zum Hebelarm der beweglichen Kugel $F\cos\frac{\beta}{2}$ und das Drehmoment um den Aufhängefaden ist $F a \cos\frac{\beta}{2}$. Dieses wird kompensiert durch $M(\beta-\alpha)$, wobei M die Direktionskraft des beweglichen Systems ist. M ist andererseits gegeben aus dem Trägheitsmomente und der Dauer der Torsionsschwingung durch die Gleichung $M = 4\pi^2\frac{K}{T^2}$. Daraus kann die Kraft F bestimmt werden:

$$F = \frac{e^2}{4\,a^2\left(\sin\frac{\beta}{2}\right)^2}$$

und es ist schließlich

$$e^2 = 4\,M(\beta-\alpha)\,a \sin\frac{\beta}{2}\,\mathrm{tg}\frac{\beta}{2}\;.$$

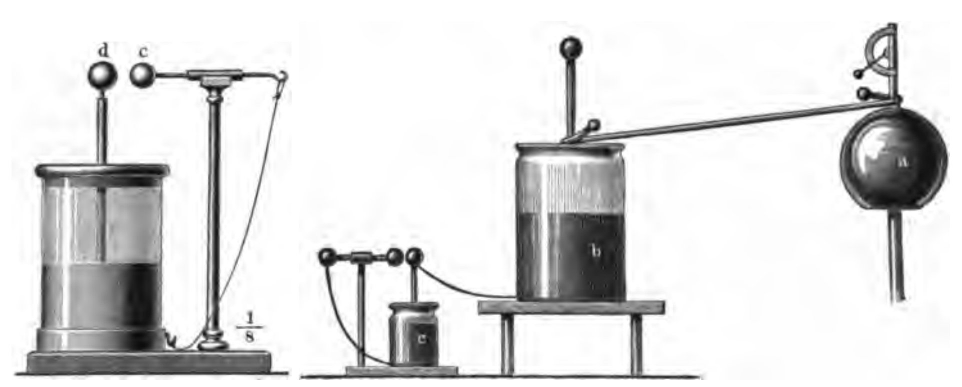
Sind die beiden Kugeln nicht absolut gleich, so muß statt e^2 natürlich $e \cdot e'$ gesetzt werden. Die Kugeln werden aber auch auf dem Gehäuse Elektrizitätsmengen influenzieren. Man kann auch diesen Einfluß angenähert berechnen und erhält nach MAXWELL[1]), wenn R der Radius des Gehäuses der Drehwage ist:

$$e e' = \frac{M(\beta-\alpha)}{a^2\sin\beta\left(\frac{1}{8\,a^3\sin^3\frac{\beta}{2}} - \frac{1}{R^3}\right)}\;.$$

---

[1]) J. C. MAXWELL, Elektrizität und Magnetismus, Deutsche Ausg., p. 342.

C. Elektrizitätsmengen lassen sich dann weiter bestimmen mit einem Entladungselektrometer GAUGAINscher oder NOACKscher Konstruktion (vgl. p. 155) und mit der LANÉschen Maßflasche (Figur 114 und 115), die hauptsächlich ein Ladungsmaß für die Beurteilung der Ladungen größerer Leidener Flaschenbatterien geben soll. Sie ist eine Leidener Flasche, bei welcher der Kugel der inneren Belegung ein in eine Kugel gleicher Größe endigender Metallstab mittelst Schlitten oder Mikrometerverschiebung in bestimmte meßbare Entfernung gegenübergestellt werden kann. Die innere Belegung einer Flaschenbatterie, deren Elektrizitätsmenge gemessen werden soll, wird mit der Elektrizitätsquelle, z. B. einer Elektrisiermaschine verbunden, die äußere andererseits mit der inneren Belegung der Maßflasche. Die äußere Belegung der Maßflasche wiederum ist mit der Kugel an dem Metallstabe leitend verbunden und zur Erde abgeleitet. In die innere Belegung



Figur 114. Figur 115.

der Maßflasche strömt eine der Ladung der Batterie proportionale gleicharmige Elektrizitätsmenge, welche durch Influenz in der äußeren Belegung die entgegengesetzte Elektrizität erzeugt. Hat die Ladung eine bestimmte Größe erreicht, so gleichen sich die Elektrizitäten durch Funkenentladung aus. Bleibt die Schlagweite konstant, so geht bei jeder Entladung dieselbe Elektrizitätsmenge über. Die Ladung der Batterie ist somit der Anzahl der überspringenden Funken proportional. Ist dann e die bei jedem Funken übergehende Menge, so ist die der Batterie von der Elektrizitätsquelle durch die Ladung zugeführte Elektrizitätsmenge proportional dem Produkte $n \cdot e$.[1]) Durch Annäherung der beiden Kugeln kann man die als Maßeinheit dienende Elektrizitätsmenge ändern. Zu beachten ist, daß sich in der Flasche ein Ladungsrückstand bildet und man daher die ersten Funken nicht mitzählen darf.

2. Messung fließender Elektrizitätsmengen.

Man benutzt die Elektrometer vielfach um Ströme in einem Gasraume zu messen. Ist die Kapazität eines Blättchenelektrometers K und nimmt sein Potential in t Sekunden um V Einheiten ab, so ist die Intensität des Stromes gegeben durch $I = (K \cdot V)/t$. — Kennt man die Empfindlichkeit eines Quadrantelektrometers C, seine Kapazität K, die Anzahl der Skalenteile, an denen binnen einer Sekunde die Nadel vorbeiwandert, so ergibt sich wiederum die Stromstärke zu $I = (K \cdot n)/300\ C$ in elektrostatischen Einheiten, wenn die Empfindlichkeit in Volt ausgedrückt ist, oder $I = (K \cdot n)/9 \cdot 10^{11} \cdot C$ in Ampere. Ist z. B. die

[1]) Über die Prüfung der Richtigkeit der Angaben der Maßflasche vgl. P. T. RIESS, Pogg. Ann. 40. 326. 1837.

Empfindlichkeit eines feinen Instrumentes $C = 10^4$, die Kapazität 50 und wandert die Nadel in jeder Sekunde um einen Skalenteil, so ist die Stromstärke etwa $6 \cdot 10^{15}$ Ampere; es lassen sich demnach auf diesem Wege noch geringere Stromstärken messen als mit den empfindlichen Galvanometern.[1])

Blättchenelektrometer werden zur Strommessung im allgemeinen nur bei radioaktiven Untersuchungsmethoden verwendet. Sie tragen dann fast immer ein Ionisierungsgefäß, in das der Blättchenträger ragt. Man mißt den Spannungsabfall des geladenen Elektrometers, wenn in dem einen Kondensator bildenden Ionisierungsgefäße ein Strom (fast immer Sättigungsstrom) fließt. Je geringer die Kapazität des Elektrometers ist, desto empfindlicher ist es für die Abnahme der Ladungen. Man setzt also die Kapazität nach Möglichkeit herab. Daher kommt es, daß solche den Sättigungsstrom messende Blättchenelektrometer mit ihren kleinen Kapazitäten mit ebenso gutem Erfolge angewendet werden können, wie die weit empfindlicheren Quadrantelektrometer, die dafür eben auch eine weit größere Kapazität besitzen.

Stromstärken können mit dem Elektrometer auch auf eine andere Weise gemessen werden. Man mißt dann mit dem Elektrometer den Spannungsabfall an einem meist sehr hohen, bekannten Widerstande, der dem OHMschen Gesetze gehorcht. Dann kann man durch Division der Spannung durch den Widerstand die Stromstärke ermitteln. Natürlich braucht man dazu, wenn man sehr kleine Stromstärken messen will, ganz außerordentlich hohe Widerstände, die nach Bedarf hergerichtet sein müssen.

Es ist mit großen Schwierigkeiten verknüpft so hohe, konstante Widerstände herzustellen, wie sie bei solchen radioaktiven Untersuchungsmethoden gebraucht werden. Man kann sich durch Rechnung leicht überzeugen, daß sie nach vielen Millionen Ohm gezählt werden müssen. Auch die gebräuchlichen Jod-Kadmium-Widerstände versagen da. BRONSON[2]) hat Luftwiderstände konstruiert, die den geforderten Bedingungen entsprechen. Er verwendet dazu kleine Luftkondensatoren, deren eine zur Erde abgeleitete Platte mit einer Schicht einer stark radioaktiven Substanz (etwa Polonium) bedeckt ist. Diese Luftwiderstände gehorchen innerhalb weiter Grenzen dem OHMschen Gesetze, weshalb auch die Ausschläge den Stromstärken proportional sind.

Man kann nach LATTÈS[3]) einen schwachen Strom auch durch den Entladungsstrom eines Kondensators kompensieren, dessen Belegungen man mit einer beliebigen Potentialdifferenz lädt. Ist k die Kapazität, V die Potentialdifferenz zwischen den Kondensatorplatten, t die Zeitdauer der Kompensation, so ist der zu messende Strom $i = (k \cdot V)/t$. Als Vergleichsinstrument dient das Quadrantelektrometer, und zwar ist die Anordnung so getroffen, daß es als Nullinstrument benutzt wird.[4])

Natürlich können auch Widerstände mit dem Elektrometer gemessen werden.

---

[1]) Von J. J. THOMSON (Phil. Mag. **46**. 537. 1898) ist eine interessante Erscheinung theoretisch behandelt worden, die mit der Änderung der Kapazität des Quadrantelektrometers mit dem Ausschlage zusammenhängt, auf die hier nur kurz hingedeutet werden kann. Wenn die äußere Kapazität, die mit dem Elektrometer verbunden ist, klein gegen dessen Eigenkapazität ist, so kann in gewissen Fällen die Wanderungsgeschwindigkeit des Elektrometers unabhängig von der Empfindlichkeit werden. Ist die Nadel einmal (momentan) geladen worden, so erhält man, auch wenn ihr Potential langsam sinkt, lange Zeit für ein und dieselbe Stromstärke den gleichen Ausschlag, ohne die Nadelladung erneuern zu müssen. Die Empfindlichkeit nimmt dann in nahezu gleichem Maße ab, wie die Kapazität des Instrumentes; deshalb ändert sich der Ausschlag für einen gegebenen Strom nur sehr wenig.

[2]) BRONSON, Am. Journ. Science, Febr. 1905.

[3]) CH. LATTÈS, Le Radium **6**. 73. 1909.

[4]) Eine ausführliche Darstellung der Anwendung von Elektrometern zur Messung von Sättigungsströmen und aller zugehörigen Methoden siehe Mme. CURIE, Die Radioaktivität, übersetzt von FINKELSTEIN, 1. Bd., p. 73 ff., 1912.

So gibt CARDEW[1]) eine Methode an, nach welcher die Pole einer in der Mitte geteilten Säule von ziemlich hoher elektromotorischer Kraft mit den Quadratenpaaren eines Quadrantelektrometers verbunden werden. Das eine Paar wird dann durch den unbekannten, das andere durch einen geeigneten Vergleichswiderstand geerdet. Die Nadel steht auf Null, wenn beide Widerstände gleich sind.

III. Kapazitätsbestimmungen.

1. Kapazität der einfachen Kondensatoren.

Nächst der Messung von Potentialdifferenzen ist die Bestimmung der Kapazität eines Körpersystems die dem Physiker am häufigsten begegnende elektrostatische Meßaufgabe. Die Kapazität eines Körpers ist gegeben durch das Verhältnis $k = E/V$, wobei E die Elektrizitätsmenge, die auf dem Körper sich befindet, V sein Potentialniveau darstellt. Eine ausführliche Beschreibung der gebräuchlichsten Kondensatorformen und ihrer vorzugsweisen Anwendungsart findet sich im vorhergehenden Abschnitte dieses Handbuchs. Es kann jedoch jeder beliebige Körper als ein Kondensator angesehen werden, auch wenn er von der üblichen Form abweicht und nur von einer Fläche begrenzt ist, da man die zweite Fläche im Unendlichen liegend annehmen kann. Die Kapazität ist aber durch das oben angeführte Verhältnis nur dann definiert, wenn er sich im Vakuum (oder annäherungsweise in Luft) befindet; ist er von einem anderen Isolator umgeben, so muß der durch dieses Verhältnis gegebene Betrag noch mit der Dielektrizitätskonstante des Isolators multipliziert werden, damit er die Kapazität darstelle.

Die Kapazität der am einfachsten gestalteten Kondensatoren läßt sich berechnen. Hier seien nur die Formeln einiger in der Praxis vielfach vorkommender Fälle gegeben:

Die Kapazität eines Kugelkondensators mit den Radien R, r ist

$$k = \frac{R \cdot r}{R - r} = \frac{r}{1 - r/R} .$$

Wird $R = \infty$, der Fall einer einzigen, von anderen Leitern hinreichend weit entfernten Kugel, so ist $k = r$.

Für die Kapazität zweier koaxialer Zylinder, deren Länge l gegen ihre Radien R, r zu vernachlässigen ist, gilt $k = l : 2 \lg \text{nat} \frac{R}{r}$.

Fallen die beiden Achsen der Zylinder nicht genau zusammen, sondern haben sie einen Abstand a, so ist der Ausdruck für k mit einem Reduktionsfaktor

$$\left(1 + \frac{a^2}{(R^2 - r^2) \log \text{nat} \frac{R}{r}}\right)$$

zu multiplizieren.[2]) Ein Zylinder, der verschieden tief in einen zweiten eingesenkt werden kann, ist als variable Kapazität sehr bequem.[3])

Zwei gleiche parallele Ebenen, deren Abstand gegen die linearen Ausdehnungen zu vernachlässigen ist, haben die Kapazität $k = F : (4 \pi a)$, wobei F

---

[1]) CARDEW, Electrician **28**. 450. 1891.
[2]) J. J. THOMSON, Phil. Trans. **174**. 707. 1883.
[3]) Der Fall findet auch beim Absolutelektrometer von BICHAT-BLONDLOT Anwendung.

der Flächeninhalt jeder Platte, a deren Abstand ist. Je größer die Plattendicke und je weniger der Abstand gegen die Fläche zu vernachlässigen ist, um so größere Korrektionen werden durch die Verteilungsänderung der Elektrizität bedingt. Für begrenzte ebene Platten vom Radius R, Abstand a und der Plattendicke d gilt nach Kirchhoff[1])

$$k = \frac{R^2}{4a}\left\{1 + \frac{a}{\pi R}\left(\lg \text{nat} \frac{16\pi(a+d)R}{a} + \frac{d}{a} \lg \text{nat} \frac{a+d}{a} + 1\right)\right\}$$

oder bei sehr kleinem Abstande annähernd $k = \frac{R^2}{4a}$.

Der Schutzringkondensator — eine ebene, durch einen schmalen Kreisspalt von einem in gleicher Ebene und auf gleichem Potential befindlichen konzentrischen Ringe getrennte Platte, der eine größere Platte in kleinem Abstande gegenüberliegt — hat als Kapazität der kleinen Platte (ohne Schutzring), wenn R der Halbmesser der kleinen Platte, a der Plattenabstand und b die Breite des Kreisspaltes ist,

$$k = \frac{R^2}{4a}\left\{1 + \frac{b}{R}\,\frac{a}{a + \frac{\lg \text{nat}\, 2}{\pi} b}\left(1 + \frac{b}{2R}\right)\right\}$$

Dabei muß a klein gegen R und b klein gegen die Plattendicke (höchstens $^1/_4$ derselben sein.[2 3]) Näherungsweise gilt, wenn R' der innere Radius des Schutzringes ist, $k = (R + R')^2 : (16\,a)$.[4])

2. Kapazitätsmessung durch Vergleich.

Die Messung einer Kapazität kann entweder eine vergleichende oder eine absolute sein, die das Ergebnis unmittelbar in absoluten Einheiten liefert. Wohldefinierte Kapazitäten können entweder durch Realisierung eines der oben erwähnten leicht errechenbaren Falles hergestellt werden, oder es können technische Normalkondensatoren, wie sie in Kapitel „Elektrisiermaschinen und Apparate“ beschrieben sind, dazu Verwendung finden. Beim Vergleiche bedient man sich entweder eines Elektrometers oder eines Galvanometers; bei Anwendung des Elektrometers muß dessen Kapazität entweder bekannt sein oder sie muß gegen die zu messende Kapazität so klein sein, daß sie vernachlässigt werden kann.

Methoden zur Vergleichung von Kapazitäten.[5])

1. Methode der Ladungsteilung. Das dabei verwendete Elektrometer dient zur Spannungsmessung. Seine Kapazität sei zunächst sehr klein. Ein Leiter mit bekannter Kapazität wird auf das Potential V geladen; die auf ihm befindliche Ladung ist dann $e = k \cdot V$. Jetzt verbindet man damit den zweiten Leiter, dessen Kapazität man sucht, dann sinkt das Potential auf V', die Elektrizitätsmenge verteilt

[1]) Siehe auch R. Magini, Rend. R. Acc. d. Lincei 15. 6. 270. 308. 442. 1906.

[2]) Kirchhoff, Berl. Ber. 1877, p. 144.

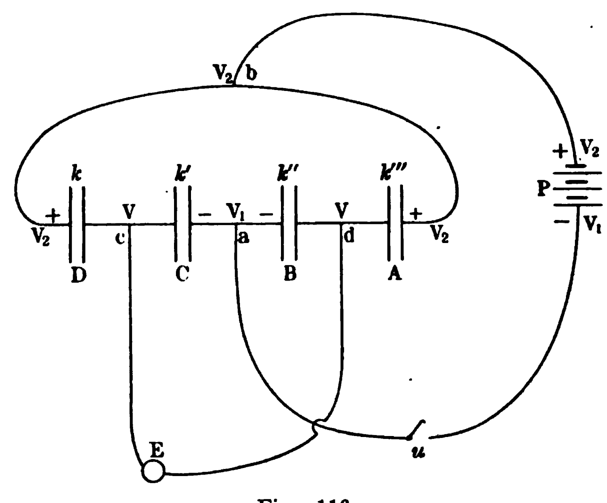
[3]) Maxwell, Elektricity and Magnetism; andere Formeln bei Kirchhoff, l. c. und Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, § 132.

[4]) Über die Kapazitäten rechteckiger einander gegenüberstehender Platten, vgl. W. Kaufmann, Phys. Ztschr. 8. 75. 1907.

[5]) Als erster hat wohl Cavendish schon im Jahre 1773 die Kapazitäten verschiedener Körper gemessen. (The Electrical Researches of H. Cavendish edited by Cl. Maxwell 1879 § 282. — Vgl. auch Wiedemanns Lehre von d. Elektrizität, 2. Aufl., Bd. 1, p. 121, 1898.)

sich auf beide Leiter und ist $e = (k + k') \cdot V'$. Daraus folgt $k' = k \cdot (V - V') : V'$. Ist die Kapazität des Elektrometers nicht klein gegen die anderen Kapazitäten, so folgt ganz auf gleiche Weise $\gamma = \frac{V - V'}{V'} - k$. Fügt man jetzt noch den zweiten Leiter mit unbekannter Kapazität zu, so wird $(k' + \gamma) V' = (k' + k'' + \gamma) V''$ und daraus $k'' = \frac{k' + \gamma(V' - V'')}{V''} = \frac{V(V' - V'')}{V' V''} k'$.

Bei solchen Messungen ist vorausgesetzt, daß die Verteilung der Elektrizität auf dem Elektrometer, dem Meßkondensator und dem damit verbundenen Körper immer dieselbe sei, ob sie miteinander verbunden oder ob sie einzeln für sich zu gleicher Spannung geladen würden, daß also der Verbindungsdraht nichts Wesentliches ändere; das ist natürlich exakt genommen nicht statthaft. Die Methode findet hauptsächlich für die Bestimmung von Elektrometerkapazitäten Anwendung. Man benutzt dabei oft zur Ladungsteilung eine isolierte Metallkugel von bekanntem Radius. Die Kugel hat aber, wenn nicht genau dafür gesorgt ist, daß jeder influenzierende Einfluß der Umgebung peinlich vermieden wird, überhaupt keine definierte Kapazität, da diese eben eine Funktion der Umgebung ist. Man fährt deshalb besser, wenn man einen Kondensator mit wohldefinierter Kapazität, geschlossenem Felde, am besten einen außen geerdeten Kugelkondensator verwendet. Bei Bestimmung der Elektrometerkapazität ist übrigens darauf zu achten, daß diese Größe keine Konstante, sondern eine Funktion des Ausschlages ist.



Figur 116.

Immerhin ist die Methode mit Erfolg anwendbar, bei Blättchenelektrometern, deren Gesamtkapazität im Verhältnis zur Kapazität des Blättchens groß ist.[1])

2. Hat man mehrere bekannte Kapazitäten zur Verfügung, so läßt sich folgende Schaltung zur Bestimmung der gesuchten Kapazität benutzen (Figur 116). k', k'', k''' seien bekannt, k zu suchen, und k' sei eine variable Kapazität. Man legt die Batterie B an a und b, das Elektrometer an c und d. Die variable Kapazität k' wird so eingestellt, daß beim Schließen des Schalters u das Elektrometer nicht ausschlägt, c und d müssen dann auf gleichem Potentiale (V) sein. V_1 und V_2 seien die Spannungen an den Punkten a und b. Es gilt dann $k'(V_1 - V) = k''(V_1 - V)$ und $k(V_2 - V) = k'''(V_2 - V)$; $k : k' = k''' : k''$ und $k = (k' k''') : k''$.[2])

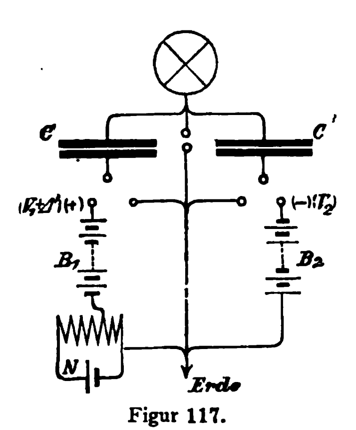
3. Kapazitätsvergleichung durch Vergleich der Spannungen bei gleichen Elektrizitätsmengen. Von beiden Kondensatoren wird je eine Belegung mit der Erde verbunden. Die anderen Belegungen werden mittelst zweier Batterien auf verschiedene entgegengesetzte Spannungen geladen; dann von den Batterien

[1]) Weitere Methoden zur Bestimmung der Elektrometerkapazität siehe Seite 155.

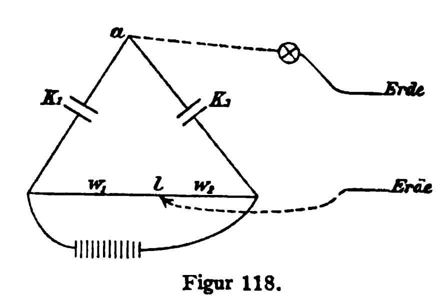
[2]) Boltzmann, Wien. Ber. IIa. 67. 1873; W. Thomson, Papers of Electrostatics and Magnetism; Gibson und Barklay, Phis. Trans. 161. 573. 1875.

getrennt und mit einem Elektrometer verbunden (oder durch ein Galvanometer entladen). Sind die Batterien so abgeglichen, daß der Ausschlag des Elektrometers (oder Galvanometers) Null wird, so sind die Kapazitäten den Spannungen der Batterien umgekehrt proportional. Die genaue Abgleichung kann durch Zufügen einer kleinen veränderlichen Spannung geschehen, indem in die eine Hälfte des Schaltungskreises ein Stück eines besonderen durch ein Element und Widerstand gebildeten Schließungskreises eingeschaltet wird. Sind V', V'' die Spannungen, $\varDelta$ die Zusatzspannung, so ist $k'' : k' = (V' + \varDelta) : V''$. Man kann auch statt der geladenen Belege die zuerst mit Erde verbundenen isolieren und dann mit dem Elektrometer bzw. Galvanometer verbinden. Dann eignet sich die Methode, die im übrigen für den Vergleich nahezu gleicher Kapazitäten besonders geeignet erscheint, auch zur Messung von Dielektrizitätskonstanten.[1]) (Vgl. dazu Figur 117.)

4. Man kann die beiden zu vergleichenden Kondensatoren in zwei Zweige einer Wheatstoneschen Brücke (Figur 118) schalten, als Meßdraht wählt man einen solchen hohen Widerstandes. Eine Batterie bildet die eine Diagonale, die andere besteht aus einem Draht, der zum Elektrometer, vom Elektrometer zur Erde und von der Erde zum verschiebbaren Kontakt führt. Man verschiebt den Kontakt so, daß bei der Verbindung von a mit dem vorher abgeleiteten Elektrometer kein Ausschlag entsteht. Dann gilt: $k' : k'' = w'' : w'$.

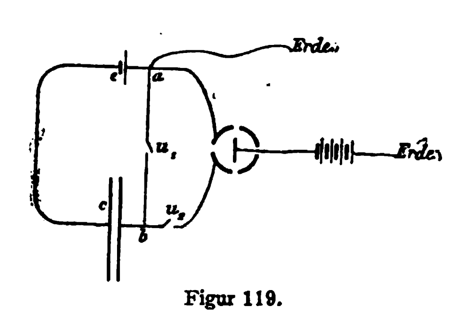


Figur 117.



Figur 118.

5. Des Elektrometers bedient sich auch die Methode von Cohn und Arons.[2]) Eine Batterie wird unter Einschaltung eines Kondensators mit den Quadranten eines Elektrometers verbunden. Zwischen a und b ist eine Zweigverbindung so gelegt, daß zwischen den Quadranten Kurzschluß besteht, wenn u_1 und u_2 geschlossen sind. Mit dem Helmholtzschen Pendelunterbrecher[3]) werden die beiden Unterbrecher rasch hintereinander geöffnet und der Momentanausschlag des Elektrometers wird beobachtet (Figur 119). Ist t die Zeit zwischen dem Öffnen der Unterbrecher, V die Spannung der Batterie, V' die des Elektrometers nach dem Öffnen, γ die Elektrometerkapazität und k die des Kondensators



Figur 119.

[1]) Heydweiller, Elektrische Messungen, § 177, 1892; J. Hopkinson, Proc. Roy. Soc. London **26**. 298. 1877; P. Lebedew, Wied. **44**. 289. 1891; P. af Bjerken, Oefvers. k. Vetensk. Ak. Förhandl. **57**. 57. 1900.

[2]) Cohn u. Arons, Wied. Ann. **28**. 454. 1886; Cohn, Wied. Ann. **38**. 42. 1889.

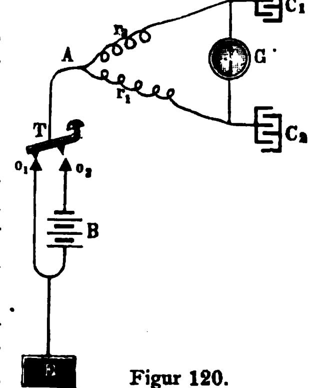
[3]) H. v. Helmholtz, Pogg. Ann. **83**. 515. 1846; eine neuere Form Edelmann, Ann. d. Phys. **3**. 274. 1900.

und w dessen innerer Widerstand, so ist: $(k+\gamma)w = t : \lg\text{nat}\frac{V}{V-V'}$. Die Versuche werden wiederholt einmal, wenn neben den Kondensator, den man messen will, ein Luftkondensator mit unendlich großem Widerstand, das andere Mal ein sehr großer bekannter Widerstand ohne Kapazität geschaltet ist. Es lassen sich dann die Kapazität des Kondensators und sein innerer Widerstand leicht bestimmen. Die Zeit t muß eine sehr kurze sein. Die Eichung des Elektrometers geschieht durch kurze Verbindung mit der bekannten Spannung der Batterie.

6. Ist die Kapazität der zu vergleichenden Kondensatoren nicht zu klein, so daß ein in die Entladungsstrombahn eingeschaltetes Galvanometer einen Ausschlag geben kann, so kann man den entstehenden ballistischen Ausschlag zur Vergleichung der Kapazitäten benutzen. Man lädt die beiden zu vergleichenden Kondensatoren auf das gleiche Potential, dann haben sie die verschiedenen Elektrizitätsmengen $e' = k' V$ und $e'' = k'' V$. Jeder Kondensator wird dann einzeln durch das gleiche Galvanometer entladen. Da die Elektrizitätsmengen dem Sinus der halben Ausschlagswinkel proportional sind, ergibt sich $k' : k'' = \sin\frac{\alpha'}{2} : \sin\frac{\alpha''}{2}$ oder bei kleinen Ausschlagswinkeln $k' : k'' = \alpha' : \alpha''$. Sind die Spannungen groß, so schaltet man einen großen Widerstand vor das Galvanometer.

7. Geschieht die Aufladung und die Entladung des Kondensators in schneller Folge und ist in den Ladungs- oder Entladungsweg ein Galvanometer eingeschaltet, so erfährt die Nadel eine dauernde Ablenkung aus der Ruhelage, deren Größe a ein Maß für die in der Sekunde durch das Galvanometer fließende Elektrizitätsmenge ist. Als zweckmäßigen Kommutator für solche Untersuchungen hat W. SIEMENS[1]) die SIEMENSsche Wippe konstruiert, bei der eine Metallzunge durch elektromagnetische Erregung gezwungen regelmäßig zwischen zwei Schrauben oszilliert, die mit dem Kondensator und dem Galvanometer so verbunden sind, daß abwechselnd der Ladungs- und der Entladungskreis geschlossen wird. Lädt man die beiden zu vergleichenden Kondensatoren auf das gleiche Potential und sind die in der Sekunde erfolgenden Entladungszahlen N' und N'', so gilt $k' : k'' = N'' a' : N' a''$.

8. Von DE SAUTY und W. THOMSON sind Brückenmethoden zur Messung von Kapazitäten angegeben worden. DE SAUTY (Figur 120) schaltet die beiden Kapazitäten, deren eine Belegungen mit der Erde verbunden sind, so, daß sie durch zwei Widerstände r' und r'' von einer Batterie aus geladen werden können, wenn der Taster T niedergedrückt wird. Das Galvanometer G dient zur Kontrolle der richtigen Abgleichung. Es wird dann stromlos sein, wenn die inneren Belegungen der beiden Kondensatoren in jedem Augenblicke gleiche Spannungen aufweisen; es müssen zu diesem Zwecke sich die durch r' und r'' zufließenden Ladungsströme wie die Kapazitäten verhalten oder $k' : k'' = r'' : r'$. Die Widerstände müssen natürlich variabel sein.



Figur 120.

9. Man kann die beiden Kondensatoren nach W. THOMSON auch direkt in die Zweige einer vollständigen Brückenanordnung einschalten und die beiden Hälften des Brückendrahtes so abgleichen, daß das Galvanometer stromlos bleibt, wenn der Kreis geöffnet oder geschlossen wird. Bleibt das Galvanometer stromlos, so sind die Ladungen der Kondensatoren

[1]) W. SIEMENS, Pogg. Ann. 102. 535. 1857.

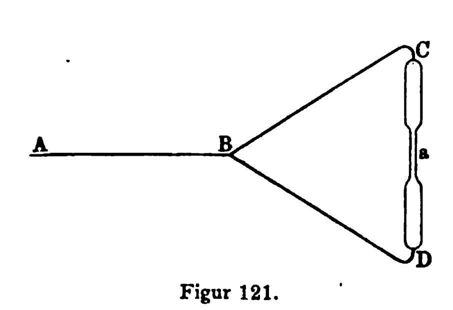
einander gleich und man hat wieder die Beziehung $k':k'' = r'':r'$.[1]) Die Methode hat vielfache Abänderungen erfahren. Man kann Wechselströme anwenden und statt des Galvanometers ein Telephon, ein optisches Telephon, ein Elektrometer in Quadrantschaltung mit abgeleiteter Nadel (Lecher)[2]) ein Elektrodynamometer verwenden (Donle).[3]) Auch eine Funkenstrecke statt des Telephons kann Verwendung finden (Blondlot[4]), Nernst.[5])

Die Methode der Brückenbestimmung versagt leicht, wenn der Kondensator A, dessen Kapazität zu bestimmen ist, eine Leitfähigkeit besitzt. Deshalb legt Nernst[6]) zum Kondensator B einen Nebenschluß der Art, daß die Leitfähigkeit auf beiden Seiten gleich wird. Das Telephon schweigt, wenn die Kapazität des einen Kondensators gleich der des anderen ist und die Leitfähigkeit des Nebenschlusses zu B gleich der Leitfähigkeit von A ist. Demnach ist auf Leitfähigkeitsminimum und Kapazitätsminimum einzustellen. Man verwendet dazu schnelle Schwingungen und einen Saitenunterbrecher. Bei sehr schnellen Schwingungen versagt dann wiederum das Telephon und im Brückenzweige kommt ein Funkenmikrometer, bei dem auf Verschwinden der Fünkchen eingestellt wird, zur Verwendung.

10. Schiller[7]) gibt eine Kapazitätsvergleichung an, bei der mittelst eines Helmholtzschen Pendelunterbrechers die Dauer der elektrischen Schwingungen bestimmt wird, die durch Öffnen des Primärstromes in der sekundären Rolle eines Induktoriums erzeugt werden, wenn die Enden der Sekundärspule nacheinander mit den Belegungen der zu vergleichenden Kondensatoren verbunden und wenn sie frei sind. Sind t', t'', t die den Kapazitäten k', k'', k der Enden entsprechenden Schwingungsdauern, so ist, wenn der Widerstand der Sekundärspule klein ist gegen die zweifache Wurzel aus dem Verhältnis von Selbstinduktion zu Kapazität, $k':k'' = (t'^2 - t^2):(t''^2 - t^2)$.

Nach J. J. Thomson[8]) kann man statt der Schwingungsdauern die Wellenlängen für Hertzsche Schwingungen, mit denen die Versuche dann ausgeführt werden, bestimmen. Sind für zwei verschiedene Kapazitäten unter sonst ganz gleichen Umständen l' und l'' die Wellenlängen, so gilt $k':k'' = l'^2:l''^2$.

11. Von den vielen anderen Vergleichsmethoden für Kapazitätsmessung seien nur noch einige prinzipiell interessante erwähnt.



Figur 121.

So verbindet Borgmann[9]) einen Pol eines Induktoriums durch zwei große Widerstände mit den beiden Enden einer Geißlerröhre (Figur 121). Tritt der Induktor in Tätigkeit, so erscheint bei a in der Entladungserscheinung ein dunkler Streifen. Schließt man nun an C und D irgendwelche Leiter an, deren Kapazität nicht gleich ist, so verschiebt sich der Knoten zur Seite und erhält seine ursprüngliche Lage erst wieder, wenn $k' = k''$ gemacht

---

[1]) W. Thomson (Reprint of Papers 1870, p. 287) hat auch eine Methode der Brückenvergleichung gegeben, die hauptsächlich für die Kapazitätsbestimmung von Kabeln Verwendung finden kann.

[2]) E. Lecher, Wied. Ann. **42**. 142. 1891.

[3]) Donle, Wied. Ann. **40**. 307. 1890.

[4]) Blondlot, Journ. d. phys. (2) **10**. 197. 502. 1891.

[5]) Weitere Literatur zu den Brückenmethoden: Palaz, Journ. d. phys. (2) **5**. 370. 1885; A. Elsas, Wied. Ann. **44**. 654. 1891 und andere.

[6]) W. Nernst, Ostwalds Ztschr. **14**. 622. 1894.

[7]) Schiller, Pogg. Ann. **152**. 535. 1874.

[8]) J. J. Thomson, Proc. Roy. Soc. London **46**. 292. 1889.

[9]) Borgmann, Phys. Ztschr. **2**. 651. 1901.

wird. Die Methode ermöglicht die Messung von sehr kleinen Kapazitäten, die nur wenige Zentimeter betragen.

12. WACHSMUTH und BERGWITZ[1]) benutzen die elektrische Doppelbrechung des Schwefelkohlenstoffes zur Kapazitätsbestimmung. Sie stellen zwei Kondensatoren senkrecht zueinander zwischen gekreuzten Nikols auf, die Kondensatoren mit den hochbespannten Wechselströmen eines Induktoriums gespeist. Die Aufhellung des Gesichtsfeldes, die durch den ersten Kondensator bedingt wird, wird nur dann durch den zweiten Kondensator kompensiert, wenn die Kapazitäten gleich sind.

Zu bemerken ist noch, daß bei allen experimentellen Kapazitätsbestimmungen mit festen und flüssigen Dielektriken Leitung, Rückstandsbildung, Hysteresis, von Einfluß sind. Kurze periodische Ladungen und Entladungen setzen diesen Einfluß herab, daher sind für den Fall, daß diese Größen erhebliche Beträge annehmen können, wenn es auf genaue Bestimmungen ankommt, nur die Methoden mit schnell wechselnden Ladungen verwendbar.

3. Absolute Kapazitätsmessungen.

Auf absolutem Wege läßt sich die Kapazität mit Hilfe eines Galvanometers bestimmen, wenn sein ballistischer Reduktionsfaktor R und die elektromotorische Kraft der ladenden Säule V bekannt sind. Es ist ja die Kapazität gleich der Elektrizitätsmenge dividiert durch die Spannung. Das ballistische Galvanometer gibt die Elektrizitätsmenge; sie ist gleich R mal dem Ausschlage a und daher

$$k = (R \cdot a) : V.$$

Im einfachsten Falle lädt man also durch eine passende Wippe den Kondensator und entlädt ihn hierauf durch Umlegen der Wippe durch das Galvanometer. Dabei kann man sich auch eines Multiplikationsverfahrens bedienen. Von MAXWELL rührt ein Verfahren her, bei dem die Kenntnis der elektromotorischen Kraft und des Reduktionsfaktors des Galvanometers umgangen werden kann. Man muß dann das Galvanometer durch einen sehr großen Widerstand schließen. Aus dem so erhaltenen Dauerausschlage, dem Ausschlage, den die Entladung des Kondensators erzeugt, der Schwingungsdauer der Nadel, dem Dämpfungsverhältnisse und dem Widerstande läßt sich dann die Größe der Kapazität berechnen.[2])

Geschieht die Entladung (mittelst irgendeiner selbsttätigen Wippe) n mal in der Sekunde, so erhält man einen Dauerausschlag; die mittlere Stromstärke, die das Galvanometer anzeigt, ist gleich $V \cdot k \cdot n$, wenn V die ladende elektromotorische Kraft ist. Der Kondensator verhält sich dann wie ein Widerstand von der Größe $1/(k \cdot n)$. Man kann dadurch die Kapazitätsbestimmung auf Widerstandsbestimmungen zurückführen. Mißt man also die Stromstärke durch Reduktionsfaktor und Ausschlag, so ist $k = i : (V \cdot n)$. Oder man schließt dieselbe elektromotorische Kraft durch das Galvanometer (Eigenwiderstand g und einen großen Widerstand W. Dann ist $k = (a/a') : n \cdot (W + g)$, wobei a der Entladungsausschlag des Kondensators, a' der Ausschlag beim Schließen durch W ist. Man macht dabei das Verhältnis a/a' möglichst gleich 1, um sonst nötige Korrektionen zu vermeiden (SIEMENS).[3])

Nach MAXWELL[4]) schaltet man den Kondensator in die WHEATSTONsche

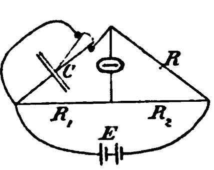
[1]) WACHSMUTH u. BERGWITZ, Phys. Ztschr. 1. 7. 1900.
[2]) Vgl. KOHLRAUSCH, Lehrb. d. prakt. Physik, 10. Aufl., p. 569, 1905.
[3]) SIEMENS, Pogg. Ann. 102. 66. 1857.
[4]) MAXWELL, Elektr., II., § 775.

Brücke (Figur 122), dann erhält man eine sehr genaue Nullmethode. Man gleicht die Widerstände so ab, daß die Ladungsströme des Kondensators den von einem konstanten Elemente gelieferten Strom kompensieren. Dann ist $1/(k \cdot n) : w'''' = w' : w''$. Eine genauere Formel von J. J. Thomson ergibt:

$$k = \frac{1}{N} \frac{w''}{w'''' w} \left\{ \frac{1 - w''^2 \{(w' + w'' + b)(w'''' + w'' + g)\}}{\left(1 + \frac{w''}{w''''} \frac{b}{w' + w'' + b}\right)\left(1 + \frac{w''}{w'} \cdot \frac{g}{w'''' + w'' + g}\right)} \right\},$$

wobei g der Galvanometer- und b der Batteriewiderstand sind.

Diese Methode ist nach Diesselhorst[1]) die genaueste, da, wie er zeigen konnte, bei ihr Kapazität und Selbstinduktion der benutzten Widerstände ohne Einfluß auf das Resultat sind. — Darauf, daß die Methode vielfache Abänderungen erfahren hat, kann nur kurz hingewiesen werden.[2])



Figur 122.

Nach F. Kohlrausch läßt sich die elektrostatische Kapazität auch auf die Widerstandskapazität zurückführen, wenn man den Kondensator in eine große Flüssigkeitsmenge taucht und die beiden Platten als Elektroden ansieht.[3]) Die Flüssigkeit muß ein gegen das Leitvermögen der Kondensatorplatten verschwindend kleines Leitvermögen haben, das um so geringer sein muß, je größer die zu messende Kapazität ist. Ist w der Leitungswiderstand zwischen den beiden Platten, x das Leitvermögen der Flüssigkeit, so ist $k = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{1}{wx}$. Auch Guye und Kasanzeff[4]) führen die Messung sehr kleiner Kapazitäten, bei denen die Zuleitungen nicht eliminiert werden können, auf Bestimmungen des Widerstandes von Elektrolyten zurück, die den Kondensator ausfüllen.

An einem Plattenkondensator unterscheidet man die beiden Platten als Kollektor- und Kondensatorplatte. Als Kollektorplatte bezeichnet man diejenige Platte, der die Ladung erteilt wird. Oft findet man statt der Messung der Kapazität eines Kondensators Angaben über den Influenzierungskoeffizienten. Darunter versteht man jene Zahl, die angibt, das Wievielfache der Ladung, die der Kollektorplatte mitgeteilt wurde, auf der Kondensatorplatte durch Influenz erzeugt und gebunden wurde. Auch werden Messungen über die Verstärkungszahl eines Kondensators angegeben. Man versteht darunter das Verhältnis der Kombinationen Elektrometer + Kondensator und Elektrometer + Kollektorplatte. Die beiden Kapazitäten können z. B. leicht mit der Methode der Ladungsteilungen bestimmt werden.

---

[1]) Diesselhorst, Ann. d. Phys. **19**. 382. 1906.

[2]) Weitere Literatur zu diesen absoluten Methoden: Jenkin, Brit. Assoc. Rep., 1867, p. 144; J. J. Thomson, Phil. Trans. **174**. 707. 1883; Freyberg, Wied. Ann. **25**. 511. 1885; Klemencic, Wien. Ber. **89**. (IIa) 298. 1884; Glazebrook, Phil. Mag. (5) **18**. 98. 1884; Himstedt, Wied. Ann. **29**. 560. 1886; **35**. 126. 1888; Waghorn, Phil. Mag. (5) **27**. 69. 1889; Heydweiller, Wied. Ann. **43**. 310. 1891; M. Wien, Wied. Ann. **44**. 689. 1891; Dittenberger u. Grüneisen, Ztschr. f. Instr. **21**. 111. 1901; Bulgakow u. Smirnow, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **38**. 46. 1906; A. Zeleny, Phys. Rev. **22**. 68. 1906; E. Giebe, Ztschr. f. Instr. **29**. 269. 1909; Rosa u. Grover, Bull. Bur. of Stand. **2**. 1905; Grower, Bull. Bur. of Stand. **3**. 371. 1907; Curtis, Bull. Bur. of Stand. **6**. 431. 1910; Grower, Bull. Bur. of Stand. **7**. 495. 1912. — Eingehendere Beschreibungen der einzelnen Meßmethoden zur Kapazitätsbestimmung findet man auch in Kohlrauschs Lehrbuch d. praktischen Physik; Heydweiller, Elektrische Messungen, Leipzig 1892; Grunmach, Magnetische und elektrische Messungen, Stuttgart 1895.

[3]) F. Kohlrausch, Verh. d. d. phys. Ges. **4**. 151. 1906. — Vgl. auch A. E. Kenelly u. S. E. Whitting, Electrician **58**. 929. 1907.

[4]) Ch. E. Guye u. L. Kasanzeff, Arch. d. Geneve **12**. 318. 1901.

4. Eichung und Kapazitätsmessung von Elektrometern.

Die Eichung eines Elektrometers ist in ihrer Ausführung immer bedingt durch die Empfindlichkeit des betreffenden Instrumentes.

Sie kann z. B. dadurch geschehen, daß man von einem immer auf gleichem Potentiale gehaltenen Konduktor mit einer gut isolierten Probekugel von bekannter Größe einem mit dem Elektrometer verbundenen FARADAYschen Gefäße Ladungen gleicher Art hintereinander zuführt und die entsprechenden Ausschläge notiert, oder indem man nach ähnlichem Prinzip einer großen Leidener Flasche mit dem Probescheibchen Ladungen entzieht, und derartige Verfahren lassen sich mannigfach variieren. Statt wie in diesen Fällen nach Ladungsgraden zu eichen, eicht man nach Potentialgraden am einfachsten mittelst eines Normalelementes oder einer Batterie solcher Normalelemente, am bequemsten wohl mit einer kleinen Hochspannungsbatterie.[1]) Auch kann die Eichung direkt mit einem Absolutelektrometer irgendwelcher Konstruktion erfolgen oder mittelst bekannter Funkenschlagweiten.

Will man mit dem Elektrometer auch Ströme messen (wie bei den radioaktiven Untersuchungen), so kann man sich noch nicht zufrieden stellen, wenn das Elektrometer in der üblichen Weise als Voltmeter geeicht ist, sondern man muß, da der Strom i gleich Kapazität mal Spannungsabfall ist, entweder die Spannungsunterschiede zwischen je zwei Teilstrichen der Skala genau bestimmen können oder die Kapazität des Elektrometers genau feststellen können.

Eine Eichmethode, bei der die relativen Spannungsunterschiede zwischen den einzelnen Teilstrichen der Skala festgestellt werden, hat H. W. SCHMIDT[2]) angegeben. Er läßt auf das geladene Elektrometer die Strahlung eines in Glas eingeschmolzenen Radiumpräparates wirken und bestimmt die Zeiten, die das Blättchen zum Durchwandern der einzelnen Skalenteile braucht. Ist Sättigungsstrom vorhanden, so sind die Zeiten den jeweiligen Spannungsdifferenzen proportional. Mit Hilfe der gefundenen Zahlen kann man berechnen, wie viel Volt jeder Sekunde entsprechen und auf jeden einzelnen Skalenteil kommen. Eine Eichtabelle in Volt für die einzelnen Teilstriche der Skala ist dann leicht aufzustellen.

Zur Bestimmung der Elektrometerkapazität können außer der Methode der Ladungsteilung, die bei sehr kleinen Kapazitäten nicht leicht mit hinreichender Genauigkeit auszuführen sein wird, folgende Meßmethoden Anwendung finden. GAUGAIN[3]) hat ein Entladungselektroskop angegeben, das mit Erfolg benutzt werden kann. Es ist ein Blättchenelektroskop, dessen Blättchen bei Erreichung eines gewissen Ausschlages an einen den Blättchen gegenüberstehenden Drahtbügel anstoßen, der, da er geerdet ist, die Blättchen entlädt. Dieses System kann man durch irgendeinen Halbleiter mit dem Elektrometer verbinden, dessen Kapazität man bestimmen will. Es finden dann n Entladungen des GAUGAINschen Elektroskops statt, wobei das Potential des zu untersuchenden Elektrometers von V auf V' sinkt. Dann verbindet man das Elektrometer mit einer bekannten Kapazität k und jetzt sind zum selben Potentialabfalle N Entladungen nötig. Es ergibt sich sodann die gesuchte Kapazität des Elektrometers x aus der Beziehung $x : x + k = n : N$. Die Methode ist freilich nur für verhältnismäßig unempfindliche Elektrometer anwendbar. Eine entsprechende Anordnung für empfindlichere Elektrometer ist von NOACK[4]) angegeben worden. Sie bedient sich

---

[1]) Solche Hochspannungsbatterien bestehen entweder in zweckmäßig gebauten Akkumulatorenbatterien oder aus einer Batterie von Normalelementen (KRÜGER, Phys. Ztschr. 7. 182. 1906) oder einfach in einer Wasserbatterie bequemer Form (z. B. J. HERWIG, Phys. Ztschr. 7. 663. 1906.).

[2]) H. W. SCHMIDT, Phys. Ztschr. 7. 157. 1906.

[3]) GAUGAIN, Ann. d. chim. et phys. (3) 46. 1855; vgl. auch KOLBE, Einführung in die Elektrizitätslehre.

[4]) NOACK, Abhandl. zur Didaktik u. Philos. d. Naturwiss., II., Heft 1, p. 35, 1906.



eines automatisch wirkenden Pendelentladers, der unabhängig vom Potential der Elektrometerladung funktioniert. In beiden Methoden steckt aber noch die im allgemeinen unrichtige Voraussetzung, daß die Kapazität einer Kombination gleich der Summe der Kapazitäten ihrer Komponenten sei. Das trifft wegen der meistens unerläßlichen Verbindungsdrähte nicht zu.

HARMS benutzt, um diesen Fehler zu vermeiden, den in Kapitel „Elektrisiermaschinen und Apparate" p. 85 beschriebenen HARMSschen Kondensator[1]), der mit ballistischem Galvanometer oder durch Ladungsteilung geeicht wird. Man bestimmt zuerst die Kapazität des Elektrometers + Kondensators k und lädt die Kombination auf das Potential V. Dann schaltet man das Elektrometer ab, seine Kapazität sei x, seine Spannung nach Abschaltung V', entlädt die Elektrizitätsmenge $x \cdot V'$ und verbindet wieder mit dem Kondensator, wobei sich das Potential v ergibt. Die ursprüngliche Elektrizitätsmenge der Kombination, vermindert um die Ladung des Elektrometers, ist dann gleich der neuen Elektrizitätsmenge der Kombination und man kann aus der Gleichung $k \cdot V - x \cdot V' = k \cdot v$ die Elektrometerkapazität finden. — Eine Abänderung dieses Verfahrens mit Anwendung des Fadenelektrometers findet man bei WULF.[2])

H. GERDIEN[3]) hat eine meßbar veränderliche Normalkapazität, bestehend aus einem System koaxialer Hohlzylinder, die ineinander verschiebbar sind, angegeben, mit deren Hilfe sich die Elektrometerkapazität folgendermaßen bestimmen läßt. Man verbindet den Kondensator mit dem Elektrometer von der Kapazität x. Die Kapazität des ganzen Systems sei k. Man lädt auf das Potential V, ändert dann die Kapazität, ohne daß sich hierdurch das äußere Feld des Kondensators merklich ändert, um eine dem Meßbereich des Elektrometers angepaßte Größe k', wobei das Potential auf v sinkt. Dann hat man die Bedingungsgleichung $(k + k') \cdot v = k \cdot V$, woraus sich die Kapazität des Systems und des Elektrometers finden läßt.

NOACK gibt am angeführten Orte noch ein Meßverfahren an, das einfach und zuverlässig ist und auf der Anwendung zweier außen geerdeter Kugelkondensatoren beruht, die ja kein äußeres Feld haben, wodurch also eine Änderung des äußeren Feldes und damit verbundene Störungen nicht eintreten können. Hat man zwei solche Kugelkondensatoren bekannter Kapazität, so ist die Möglichkeit gegeben, die Kapazität der Kombination Elektrometer + Kondensator in einfacher Weise um einen meßbaren Betrag zu vergrößern und auf diesem Wege auch die Kapazität der Kombination und des Elektrometers zu bestimmen.

---

[1]) HARMS, Phys. Ztschr. **5**. 47. 1904.
[2]) WULF, Phys. Ztschr. **10**. 253, 1910.
[3]) H. GERDIEN, Phys. Ztschr. **5**. 294. 1904.

Dielektrizität.

Von E. SCHRÖDINGER.

(Die Literatur ist bis Ende 1912 berücksichtigt worden.)

I. Theorie.

1. Historische Einleitung.

Es hat sich gezeigt, daß auch Körper, in denen ein merklicher Leitungsstrom nicht auftritt, wenn man in ihnen ein elektrisches Feld erregt, doch eine Veränderung durch dasselbe erleiden, wodurch sie selbst wieder die Feldverteilung beeinflussen. Diese Veränderung ist ihrer Natur nach von der Leitung verschieden, da alle Wirkungen des Feldes in einem Isolator vollständig rückgängig gemacht werden[1]), sobald das Feld zu wirken aufhört, während durch den Leitungsstrom fortwährend Elektrizität transportiert wird, die beim Aufhören des Feldes im allgemeinen nicht wieder in ihre alte Verteilung zurückkehrt. Man bezeichnet die Eigenschaft der ponderablen Materie, solche reversible Änderungen im elektrischen Feld zu erleiden, als Dielektrizität, und die Körper, insofern sie dieselben erleiden, als Dielektrika.

Die dielektrischen Eigenschaften eines Körpers sind um so schwerer zu untersuchen, ja vielleicht sogar zu definieren[2]), je größer sein Leitvermögen ist. Die Dielektrizität ist daher hauptsächlich an schlechtleitenden Körpern untersucht worden und so kommt es, daß die Begriffe Dielektrikum und Isolator in mancher Hinsicht zusammenfallen.

Nachdem schon MUSSCHENBROEK[3]), WILKE[3]), CUTHBERSON[3]) und CAVENDISH[3]) den Einfluß der isolierenden Zwischenkörper auf die Verteilung eines elektrostatischen Feldes bemerkt hatten, war FARADAY[4]) der erste, der mit allem Nachdruck auf die große Rolle des Zwischenmediums bei den scheinbaren elektrischen Fernwirkungen hinwies und Versuche anstellte, durch welche die Abhängigkeit derselben von der Natur des Zwischenmediums deutlich zutage trat. Wir charakterisieren heute einen Isolator in dielektrischer Hinsicht durch eine Materialkonstante, die Dielektrizitätskonstante (D. K.), welche man definieren kann als das Verhältnis der Kapazitäten eines Kondensators, wenn er das eine Mal die isolierende Substanz, das zweite Mal Luft (genauer das Vakuum) als Zwischenmedium enthält. Die Versuche von FARADAY sind die ersten, aus denen sich die D. K. der von ihm untersuchten Isolatoren wenigstens annähernd berechnen läßt[5]). — FARADAY kam bekanntlich zu der Überzeugung, daß der Fülle neuer von ihm entdeckter elektromagnetischer Erscheinungen die zu seiner Zeit geltende Fernwirkungstheorie nicht gerecht werden konnte. Es war ihm jedoch aus Mangel an mathematischer Schulung nicht möglich, seine geniale Auffassung, wonach sich alle scheinbaren Fernwirkungen in Wahrheit von Punkt zu Punkt durch das Zwischenmedium hindurch fortpflanzen, den Zeitgenossen mundgerecht zu machen. Daher stehen auch die Theorien, welche in der Folgezeit für die Erscheinung

[1]) Abgesehen von den sogenannten Anomalien, siehe den folgenden Aufsatz VON SCHWEIDLER.

[2]) Siehe z. B. über die Frage der D. K. der Metalle E. COHN, Phys. Ztschr. 4. 619. 1903.

[3]) Siehe die Literatur in G. WIEDEMANN, Elektrizität 2. 1. 1894.

[4]) M. FARADAY, Experimental Researches, XI. Reihe, 1252ff. 1837. Deutsche Ausgabe von S. KALISCHER 1. 354ff. 1891.

[5]) Siehe z. B. WINKELMANN, Handbuch der Physik, Bd. IV, p. 77f.

der dielektrischen Erregung gegeben wurden, alle noch auf dem Boden der alten Fernwirkungstheorie.

Diese gelangt zu einer vollständigen Beschreibung des Verhaltens der Dielektrika im elektrostatischen Feld durch folgende rein phänomenologische Annahme. Durch die elektrische Fernkraft E (mechanische Kraft auf einen kleinen Probekörper mit der Ladungseinheit) wird jedes Volumelement $d\tau$ des Dielektrikums in einen solchen Zustand versetzt („polarisiert"), daß es dieselben Fernkräfte ausübt, wie ein elektrischer Doppelpol vom Moment (Produkt eines Pols in den Abstand der Pole) $k E d\tau$, dessen Achse in die Kraftrichtung fällt. k ist eine Materialkonstante, welche als Dielektrisierungszahl bezeichnet wird und mit der die Dielektrizitätskonstante ε durch die Gleichung:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi k \tag{1}$$

zusammenhängt.

Von dieser Annahme aus lassen sich alle elektrostatischen Probleme mit beliebigen Dielektrizis behandeln. Die weitere Durchführung ist eine rein mathematische Aufgabe der Potentialtheorie, welche sich vollkommen deckt mit der von POISSON[1]) schon im Jahre 1828 gegebenen Theorie der magnetischen Influenz.

Das Zustandekommen dieser Polarisation läßt sich nun durch die verschiedensten speziellen Annahmen über die Konstitution der materiellen Körper erklären. CLAUSIUS[2]) nahm an, daß der Isolator eine große Zahl kleiner leitender Körperchen enthält, in welchen durch elektrostatische Influenz die Elektrizitäten geschieden werden, und LAMPA[3]) hat diese Theorie auf Kristalle ausgedehnt, indem er den Körperchen eine anisotrope Anordnung gibt.

HELMHOLTZ[4]) nimmt an, daß die Moleküle elektrisch geladene Teilchen (Ionen) enthalten, welche durch die äußere elektrische Kraft nach entgegengesetzten Richtungen aus ihrer Ruhelage gezogen werden und so die Dipole bilden. Er steht übrigens nicht mehr auf dem Standpunkte der Fernwirkungstheorie und geht hauptsächlich auf die elektromagnetische Erklärung der optischen Vorgänge aus. Die Elektronentheorie (p. 170) knüpft durchaus an seine Ideen an.

Es ist endlich noch eine dritte Vorstellung möglich, welche an die POISSON-AMPÈREsche von den Elementarmagneten anknüpft. Man kann sich denken, daß die Moleküle eines Dielektrikums schon bei Abwesenheit der äußeren Kraft elektrisch polar sind, und die Wirkung der letzteren nur darin suchen, daß sie die Molekülachsen, die früher gleichmäßig nach allen Richtungen verteilt waren, teilweise in die Kraftrichtung ausrichtet. Diese Vorstellung, mit der HELMHOLTZschen vereinigt, ist neuerdings von DEBYE[5]) und SCHRÖDINGER[6]) befürwortetet worden.

Der FARADAYsche Ideenkreis wurde zuerst von MAXWELL[7]) wieder aufgegriffen, in seiner ganzen Tragweite erkannt und durch strenge mathematische Gestaltung allgemein zugänglich gemacht. Da seine Theorie der elektromagnetischen Vorgänge in der Form, die ihr HERTZ[8]) gegeben hat, nämlich losgelöst von allen speziellen Vorstellungen über die mechanische Struktur des Äthers,

---

[1]) S. D. POISSON, Sur la théorie du magnétisme. Mem. de l'Acad. française **5**. 1822 und **6**. 1823.

[2]) R. CLAUSIUS, Mechanische Wärmetheorie **2**. 64. (2. Aufl.) 1879. — Siehe auch die Versuche von A. GEISSEN, Diss., Straßburg 1905. (Beibl. **30**. 40. 1906.)

[3]) A. LAMPA, Wien. Ber. **104**. IIa. 681. 1895; ibid. **111**. IIa. 982. 1902; siehe auch O. WIENER, Phys. Ztschr. **5**. 332. 1904; Leipz. Ber. **61**. 113. 1909; **62**. 256. 1910.

[4]) H. v. HELMHOLTZ, Crelles Journ. **72**. 57. 1870; Ges. Abh. **1**. 545.

[5]) P. DEBYE, Phys. Ztschr. **13**. 97. 1912; **13**. 295. 1912.

[6]) E. SCHRÖDINGER, Wien. Ber. **21**. IIa. 1937. 1912; siehe auch KROÓ, Phys. Ztschr. **13**. 246. 1912.

[7]) J. C. MAXWELL, Phil. Trans. **155**. 459. 1865.

[8]) H. HERTZ, Ausbreitung der elektrischen Kraft, p. 208; Ann. **40**. 577. 1890.

heute noch das feste Fundament bildet, auf dem alle neueren Theorien der Elektrizität sich aufbauen, wollen wir zunächst eine Darstellung der MAXWELLschen Theorie für nichtleitende, unmagnetisierbare Dielektrika voranschicken.

2. Die Maxwellsche Theorie der Dielektrika.[1])

Der Zustand eines Volumelementes des freien Äthers (Vakuum) läßt sich nach MAXWELL durch die Angabe zweier Vektoren beschreiben, den Vektor der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ und den Vektor der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}$. Ihre räumliche Verteilung ist im freien Äther ganz allgemein der Bedingung unterworfen, daß sie quellenfrei ist, d. h. es ist[2]):

$$\operatorname{div} \mathfrak{E} = 0 \quad , \tag{2}$$

$$\operatorname{div} \mathfrak{H} = 0 \quad . \tag{3}$$

Ihre zeitlichen Änderungen werden durch ihre räumliche Verteilung in der folgenden Weise bestimmt[3]):

$$\frac{1}{c} \dot{\mathfrak{E}} = \operatorname{rot} \mathfrak{H} \quad , \tag{4}$$

$$-\frac{1}{c} \dot{\mathfrak{H}} = \operatorname{rot} \mathfrak{E} \quad . \tag{5}$$

c ist eine Naturkonstante (Konstante des Äthers), welche sich durch rein elektromagnetische Messungen ermitteln läßt. Ein Element des Äthers, in welchem die Feldstärken $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ herrschen, soll hiedurch einen Energievorrat aufgespeichert haben, welcher gleich ist dem Produkt aus dem Volumen des Elementes in die Energiedichte:

$$u = \frac{1}{8\pi} (\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2) \quad . \tag{6}$$

Über die Natur des Äthers machen wir mit H. HERTZ gar keine weiteren Annahmen, als eben die, daß er jener doppelten vektoriellen Erregung ($\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$) fähig ist, die sich nach den Gleichungen (2) bis (5) verhält und die Energiedichte (6) hervorruft. Durch die letztere ist erst der Zusammenhang mit beobachtbaren Erscheinungen (ponderomotorische Kräfte) gegeben, da $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ der direkten Beobachtung unzugänglich sind.

In einem unmagnetisierbaren ponderablen Körper definieren wir noch zwei weitere Erregungsvektoren:

die dielektrische Erregung $\mathfrak{D}$

und

die Dichte des Leitungsstromes $\mathfrak{J}$.

In dem System der Gleichungen (2) bis (6) ändert sich nur die Gleichung (4) und in Gleichung (6) der elektrische Anteil der Energiedichte. Ferner gilt Gleichung (2) im allgemeinen nicht. Die Gleichungen für das Dielektrikum lauten:

$$\operatorname{div} \mathfrak{H} = 0 \quad , \tag{3'}$$

[1]) Wir beschränken uns hier und im folgenden stets auf den Fall, daß alle Körper ruhen.

[2]) Über die Bezeichnungen und Operationen der Vektoralgebra siehe z. B. ABRAHAM-FÖPPL, Theorie der Elektrizität I. (4. Aufl., B. G. Teubner, 1912).

[3]) Der Punkt bedeutet, wie üblich, Differentiation nach der Zeit.

$$\text{rot}\ \mathfrak{H} = \frac{4\pi}{c}(\dot{\mathfrak{D}} + \mathfrak{J}) \quad , \tag{4'}$$

$$\text{rot}\ \mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{H}} \quad , \tag{5'}$$

$$u = \frac{1}{2}\mathfrak{D}\mathfrak{E} + \frac{1}{8\pi}\mathfrak{H}^2 \quad . \tag{6'}$$

Die Erregungen $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{J}$ sind beide proportional dem gleichzeitigen Feldwert $\mathfrak{E}$ an der betreffenden Stelle. Die Proportionalitätsfaktoren sind Materialkonstanten des Dielektrikums. Wir setzen:

$$\mathfrak{D} = \frac{\varepsilon}{4\pi}\mathfrak{E} \quad , \tag{7}$$

$$\mathfrak{J} = \sigma\mathfrak{E}\ ^{1)} \tag{8}$$

und nennen:

ε die Dielektrizitätskonstante (in England vielfach auch spezifische induktive Kapazität nach FARADAY),

σ das spezifische Leitvermögen.

Man sieht, daß im freien Äther $\varepsilon = 1$ und $\sigma = 0$ ist, da dann Gleichung (3') bis (6') mit Gleichung (7) und (8) in Gleichung (3) bis (6) übergehen.

Um aus den Gleichungen (3'), (4'), (5'), (7) und (8) die 12 Komponenten von $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{J}$ aus gegebenen Anfangsbedingungen für alle Zeiten zu berechnen, bedarf es noch Bedingungen für die Grenzflächen zweier Medien, an denen die Materialkonstanten ε und σ sprunghaft wechseln. Diese Bedingungen lassen sich jedoch aus den Gleichungen selbst nach dem HELMHOLTZschen Prinzip der Kontinuität der Übergänge gewinnen. Damit nach Gleichung (5') und (4') in einer zunächst kontinuierlich gedachten Übergangsschicht nicht unendlich große zeitliche Änderungen von $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{H}$ oder eine unendliche Stromdichte $\mathfrak{J}$ auftrete, müssen die tangentiellen Komponenten von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ ($\mathfrak{E}_{||}$, $\mathfrak{H}_{||}$) stetig durch die Grenzfläche gehen. Dann folgt aber wieder aus Gleichung (4'), daß auch die senkrechte Komponente von $\dot{\mathfrak{D}}$ ($\dot{\mathfrak{D}}_\perp$) und aus Gleichung (3'), daß die senkrechte Komponente von $\mathfrak{H}$ ($\mathfrak{H}_\perp$) stetig sein muß. Wir haben demnach die Grenzbedingungen:

$$\mathfrak{E}_{||},\ \dot{\mathfrak{D}}_\perp \text{ und } \mathfrak{H} \text{ kontinuierlich!} \tag{9}$$

Ist $\mathfrak{E}$ an einer Stelle eines leitenden Körpers ($\sigma \neq 0$) konstant, so herrscht dort eine konstante Stromdichte $\mathfrak{J}$ (z. B. an einer Stelle des Schließungsdrahtes, der die Klemmen einer konstanten Säule verbindet). $\dot{\mathfrak{D}}$ ist dann jedenfalls gleich 0 und Gleichung (4') bestimmt den magnetischen Wirbel und damit die scheinbare magnetische Fernwirkung des stromdurchflossenen Volumelementes. Das Auftreten der nach der Zeit differenzierten Glieder in Gleichung (4) und (4') kann man folgendermaßen deuten:

Nach MAXWELL ruft jede zeitliche Änderung der elektrischen Feldstärke dieselben magnetischen Wirkungen hervor, wie ein gewöhnlicher Leitungsstrom; und zwar ist die Dichte des „äquivalenten" Leitungsstromes, wenn die Feldänderung im Äther erfolgt:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{\partial\mathfrak{E}}{\partial t} \quad , \tag{10}$$

[1]) Von den sogenannten eingeprägten elektrischen Kräften, wie sie z. B. im Innern galvanischer Elemente oder an der Lötstelle zweier verschiedener Metalle auftreten, sehen wir ab.

wenn sie dagegen in einem (homogenen, isotropen) Körper der D.K. ε erfolgt:

$$\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial t} = \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} \quad . \tag{11}$$

Man bezeichnet die Ausdrücke (10) bzw. (11) als „Dichte des Verschiebungsstromes“ [1]).

Man kann also sagen: In der MAXWELLschen Theorie ist die D.K. das Verhältnis des Verschiebungsstromes in dem Dielektrikum zu dem Verschiebungsstrom, der dieselbe Feldänderung im freien Äther begleiten würde. Und da man sich am besten vorstellt, daß der Äther alle Materie durchdringt, kann man auch sagen: Im Dielektrikum kommt zu dem „Verschiebungsstrom im Äther“ noch ein „Verschiebungsstrom in der Materie“ vom Betrag $\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}$ hinzu. Man bezeichnet ihn wohl auch als „Polarisationsstrom“, indem man die Größe $\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathfrak{E}$ Polarisation nennt. $\frac{\varepsilon - 1}{4\pi}$ ist die früher (p. 158) erwähnte Dielektrisierungszahl.

Eine zweite unmittelbare Bedeutung der D. K. ergibt sich direkt aus den Ausdrücken (6) und (6′) für die Energiedichte, in Verbindung mit Gleichung (7):

Die D.K. ist das Verhältnis der elektrischen Energiedichte im Dielektrikum zu derjenigen, die bei gleichem Feld im freien Äther herrschen würde.

a) Die statische D.K.

Betrachten wir zunächst das Problem der Elektrostatik, das dann vorliegt, wenn alle Größen von der Zeit unabhängig und die Dichte des Leitungsstromes überall gleich 0 ist. Da also $\dot{\mathfrak{E}} = \mathfrak{J} = 0$ ist, verschwindet nicht nur [nach Gleichung (3′)] div $\mathfrak{H}$, sondern auch [nach Gleichung (4′)] rot $\mathfrak{H}$, was zur Folge hat, daß $\mathfrak{H}$ selbst im ganzen Raume verschwinden muß (ein zeitlich konstantes Magnetfeld würde sich übrigens dem elektrostatischen Feld glatt überlagern, ohne es zu beeinflussen). Da ferner $\mathfrak{J} = 0$ sein soll, muß $\mathfrak{E}$ überall dort verschwinden [nach Gleichung (8)], wo $\sigma \neq 0$ ist. Wir haben also nur zu unterscheiden zwischen „Leitern“ und idealnichtleitenden Dielektrizis ($\sigma = 0$). Die Feldgleichungen in den Leitern kümmern uns nicht, die Leiter spielen überhaupt nur eine Rolle als Grenzen der Dielektrika. Von den Grenzbedingungen (9) interessiert uns nur die eine, daß $\mathfrak{E}_{||}$ stetig sein und daher, da $\mathfrak{E}$ im Innern des Leiters verschwindet, die elektrische Feldstärke auf der Leiteroberfläche senkrecht stehen muß.

Im Innern der Dielektrika dienen zur Bestimmung von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{D}$ die Gleichungen:

$$\text{rot}\, \mathfrak{E} = 0 \quad , \tag{12}$$

$$\mathfrak{D} = \frac{\varepsilon}{4\pi} \mathfrak{E} \tag{7}$$

zusammen mit den Randbedingungen (9). Die Energie reduziert sich auf den elektrischen Anteil:

$$u_e = \frac{1}{2} \mathfrak{E}\, \mathfrak{D} = \frac{\varepsilon}{8\pi} \mathfrak{E}^2 \quad . \tag{13}$$

[1]) Über einen direkten Nachweis der magnetischen Wirkungen des Verschiebungsstromes siehe E. KOCH, S.-A. Sitz.-Ber., Marburg 1909, p. 235. (Diss. Marburg 1910.)

Aus Gleichung (12) folgt, daß $\mathfrak{E}$ sich von einem Potential ableiten läßt:

$$\mathfrak{E} = -\operatorname{grad} \varphi \tag{14}$$

und die Potentialtheorie lehrt, daß:

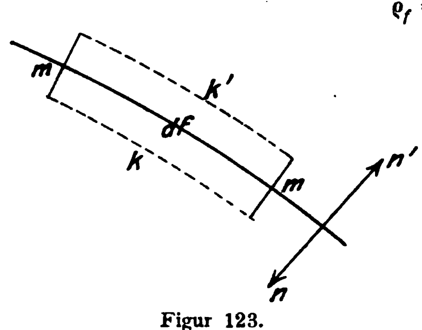
$$\varphi = \frac{1}{4\pi}\int \frac{\operatorname{div} \mathfrak{E}}{r}\, d\tau \quad , \qquad (15)^{1)}$$

wobei das Raumintegral über alle Volumelemente $d\tau$ zu erstrecken ist, r den Abstand des Aufpunktes von $d\tau$ bedeutet.

φ ist das gewöhnliche elektrostatische Potential, das nach Gleichung (15) in der Ausdrucksweise der Fernwirkungstheorie „herrührt" oder „erzeugt wird" von einer Raumdichte $\frac{1}{4\pi}\operatorname{div}\mathfrak{E}$. Wir bezeichnen:

$$\varrho_f = \frac{1}{4\pi}\operatorname{div}\mathfrak{E} \tag{16}$$

als „Dichte der freien Ladung".



Figur 123.

An der Grenzfläche zweier Dielektrika oder zwischen Leiter und Dielektrikum wird ϱ_f im allgemeinen unendlich. Es treten nämlich flächenhafte Verteilungen der div $\mathfrak{E}$ auf. Denn sei df (Figur 123) ein Element der Grenzfläche, und schließen wir dasselbe durch zwei parallele Flächenstücke k und k' und durch die Zylinderfläche m ein, so erhalten wir für die ganze freie Elektrizitätsmenge im Innern des kleinen Zylinders

$$\int \varrho_f\, d\tau = \frac{1}{4\pi}\int \operatorname{div}\mathfrak{E}\, d\tau = \frac{1}{4\pi}\int \mathfrak{E}_n\, df = \frac{df}{4\pi}(\mathfrak{E}_n + \mathfrak{E}_{n'})^{2)} \quad ,$$

da das Flächenintegral über m klein von höherer Ordnung wird. $\mathfrak{E}_n$ und $\mathfrak{E}_{n'}$ sind die Normalkomponenten von $\mathfrak{E}$ zu beiden Seiten von df, die Normale jedesmal in das Innere des betreffenden Mediums gerichtet.

Wir haben also an einer solchen Grenzfläche eine Oberflächendichte der freien Elektrizität im Betrage

$$\sigma_f = \frac{1}{4\pi}(\mathfrak{E}_n + \mathfrak{E}_{n'}) \quad . \tag{17}$$

Diese verschwindet im allgemeinen nicht. Denn nach (9) ist stets $\dot{\mathfrak{D}}_\perp$ stetig, also

$$\dot{\mathfrak{D}}_n + \dot{\mathfrak{D}}_{n'} = 0 \tag{18}$$

oder, wenn ε und ε' die beiden D. K. sind, so ist

[1]) Unstetigkeitsflächen von $\mathfrak{E}$ können zu diesem Raumintegral endliche Beiträge liefern, welche durch Grenzannäherung zu ermitteln sind. Siehe das Folgende.

[2]) Nach einem bekannten Satze der Potentialtheorie ist das Raumintegral über die Divergenz eines beliebigen Vektors gleich dem Integral über seine Normalkomponente, über die ganze Oberfläche des betreffenden Raumes erstreckt (Normale nach außen!).

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\varepsilon}{4\pi}\mathfrak{E}_n + \frac{\varepsilon'}{4\pi}\mathfrak{E}_{n'}\right) = 0 \quad , \tag{19}$$

der Klammerausdruck also von der Zeit unabhängig. Dies gilt, wie die Grenzbedingungen (9), ganz allgemein, also auch für irgendwelche Zwischenzustände, durch die das System von einem Zustand elektrostatischen Gleichgewichts zu einem anderen übergeht. Hieraus folgt, daß, wenn $\varepsilon \neq \varepsilon'$, σ_f nach Gleichung (17) im allgemeinen $\neq 0$ sein wird.

Die Größe, die nach Gleichung (19) von der Zeit ganz unabhängig ist, ist die Flächendivergenz des Vektors $\mathfrak{D} = \frac{\varepsilon}{4\pi}\mathfrak{E}$ (so wie die rechte Seite von Gleichung (17) die Flächendivergenz von $\frac{1}{4\pi}\mathfrak{E}$). Man bezeichnet nun

$$\varrho_w = \operatorname{div}\mathfrak{D} = \frac{\varepsilon}{4\pi}\operatorname{div}\mathfrak{E} \tag{20}$$

als „Raumdichte der wahren Elektrizität" und demgemäß

$$\sigma_w = \mathfrak{D}_n + \mathfrak{D}_{n'} = \frac{\varepsilon}{4\pi}\mathfrak{E}_n + \frac{\varepsilon'}{4\pi}\mathfrak{E}_{n'} \tag{21}$$

als ihre Flächendichte. Die Rechtfertigung liegt einerseits in der Gleichung (19), wonach σ_w an der Grenzfläche zweier Nichtleiter, wenn überhaupt von 0 verschieden, unter allen Umständen konstant ist[1]), anderseits darin, daß sich leicht zeigen läßt[2]), daß es tatsächlich die div $\mathfrak{D}$ ist, welche durch den Leitungsstrom J „transportiert" wird.

Ist das eine Medium (etwa auf der Seite n') ein Leiter, so verschwinden in ihm die elektrischen Vektoren, und es ist an der Grenzfläche des Leiters

$$\sigma_f = \frac{1}{4\pi}\mathfrak{E}_n \quad , \qquad \sigma_w = \frac{\varepsilon}{4\pi}\mathfrak{E}_n \quad . \tag{22}$$

Die Normale n weist ins Innere des Dielektrikums, ε ist seine D. K.

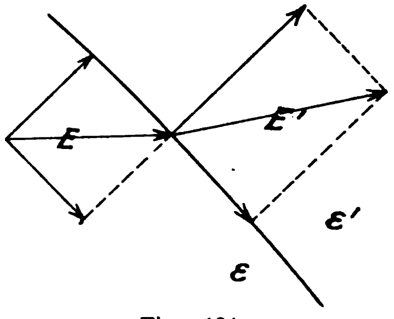
Wenn eine Grenzfläche zweier Dielektrika zu irgendeiner Zeit keine wahren Ladungen trug, so erhält sie nach Gleichung (19) auch nie solche. Es gilt dann immer

$$\varepsilon\,\mathfrak{E}_n + \varepsilon'\,\mathfrak{E}_{n'} = 0 \quad .$$

Hieraus und aus der Stetigkeit der zur Fläche parallelen Komponente folgt das sogenannte Brechungsgesetz der elektrischen Kraftlinien[3]) (Figur 124):

Die Tangenten der Winkel, welche die elektrischen Feldstärken mit dem Lot auf die Grenzfläche bilden, verhalten sich wie die D. K.

Ein Leiter verhält sich dabei augenscheinlich wie ein Medium von unendlich großer D. K.



Figur 124.

In Gleichung (15) haben wir das Potential φ in einer Form dargestellt, die im Sinne der Fernwirkungstheorie der

[1]) Für $\varrho_w = \operatorname{div}\mathfrak{D}$ läßt sich im Innern eines idealen Nichtleiters durch Differentiation von Gleichung (4') nach den Koordinaten leicht das Gleiche nachweisen.

[2]) Durch Integration der div von Gleichung (4') über einen beliebigen Raumteil.

[3]) Experimentell geprüft durch W. v. Bezold, Ann. **21**. 401. 1884. — A. Pérot, C. R. **113**. 415. 1891. — F. Lohnstein, Ann. **44**. 164. 1891; s. auch H. Pellat, C. R. **119**. 675. 1894.

Auffassung entspricht, daß es durch die freien Ladungen erzeugt wird. Man kann durch eine leichte Umformung auch die p. 158 erwähnte Auffassung zutage treten lassen, daß jedes Volumelement $d\tau$ des „polarisierten" Dielektrikums die Fernwirkung eines elektrischen Dipols vom Moment $\frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\,\mathfrak{E}\,d\tau$ ausübt.

Beschränkt man das Raumintegral auf der rechten Seite von Gleichung (15) auf die einzelnen homogenen Teile, so sind noch Oberflächenintegrale über die Unstetigkeitsflächen (Grenzflächen zweier Medien) hinzuzufügen und φ wird

$$\varphi = \sum \frac{1}{4\pi} \int \frac{\operatorname{div} \mathfrak{E}}{r}\, d\tau + \sum \frac{1}{4\pi} \int \frac{\mathfrak{E}_n + \mathfrak{E}_{n'}}{r}\, df \quad . \tag{23}$$

Die Raumintegrale entsprechen den freien räumlichen Ladungen der einzelnen homogenen Teile, die Flächenintegrale den freien Ladungen der Grenzflächen. Betrachten wir nun eines der Raumintegrale und zerlegen es formal in die zwei Teile

$$\frac{1}{4\pi} \int \frac{\operatorname{div} \mathfrak{E}}{r}\, d\tau = \frac{\varepsilon}{4\pi} \int \frac{\operatorname{div} \mathfrak{E}}{r}\, d\tau - \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \int \frac{\operatorname{div} \mathfrak{E}}{r}\, d\tau \quad . \tag{24}$$

Den zweiten Teil formen wir nach dem GREENschen Satz[1]) um, unter Rücksicht auf Gleichung (14):

$$\left.\begin{aligned} \int \frac{\operatorname{div} \mathfrak{E}}{r}\, d\tau &= - \int \frac{1}{r} \Delta \varphi\, d\tau \\ &= \int \operatorname{grad} \left(\frac{1}{r}\right) \operatorname{grad} \varphi\, d\tau + \int \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial n}\, df \quad . \\ &= - \int \operatorname{grad} \left(\frac{1}{r}\right) \cdot \mathfrak{E}\, d\tau - \int \frac{1}{r} \mathfrak{E}_n\, df \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Das gibt in Gleichung (24) eingesetzt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \int \frac{\operatorname{div} \mathfrak{E}}{r}\, d\tau = \frac{\varepsilon}{4\pi} \int \frac{\operatorname{div} \mathfrak{E}}{r}\, d\tau + \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \int \operatorname{grad} \left(\frac{1}{r}\right) \cdot \mathfrak{E}\, d\tau \,+ \\ + \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \int \frac{1}{r} \mathfrak{E}_n\, df \quad . \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

In derselben Weise werden alle Raumintegrale in Gleichung (23) umgeformt, wobei jede Unstetigkeitsfläche zwei Flächenintegrale liefert (als Grenzfläche des einen und des andern Mediums). Man erhält schließlich

$$\left.\begin{aligned} \varphi = \sum \frac{\varepsilon}{4\pi} \int \frac{\operatorname{div} \mathfrak{E}}{r}\, d\tau + \sum \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \int \operatorname{grad} \left(\frac{1}{r}\right) \cdot \mathfrak{E}\, d\tau \,+ \\ + \sum \frac{1}{4\pi} \int \frac{1}{r} (\varepsilon\, \mathfrak{E}_n + \varepsilon'\, \mathfrak{E}_{n'})\, df \quad . \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Die erste und dritte Summe stellt nun die Wirkung aller wahren Raum- bzw. Flächenladungen dar, die mittlere gibt die Wirkung der Polarisation der

[1]) Siehe z. B. ABRAHAM-FÖPPL, Theorie der Elektrizität I., p. 43, IV. Aufl. 1912.

Dielektrika. Seien x, y, z die Koordinaten eines Volumelements $d\tau$ des Dielektrikums, x', y', z' die des Aufpunkts, also $r^2 = (x'-x)^2 + (y'-y)^2 + (z'-z)^2$, so ist der Beitrag von $d\tau$ zum Potential im Aufpunkt

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\varepsilon-1}{4\pi}\left(\frac{x'-x}{r^3}\mathfrak{E}_x + \frac{y'-y}{r^3}\mathfrak{E}_y + \frac{z'-z}{r^3}\mathfrak{E}_z\right)d\tau + \\ &\qquad + \frac{\varepsilon}{4\pi}\cdot\frac{1}{r}\left(\frac{\partial\mathfrak{E}_x}{\partial x} + \frac{\partial\mathfrak{E}_y}{\partial y} + \frac{\partial\mathfrak{E}_z}{\partial z}\right)d\tau \quad . \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Der zweite Term ist das Potential der wahren Ladung von $d\tau$, der erste ist das Potential eines kleinen Dipols mit den Momentkomponenten

$$\frac{\varepsilon-1}{4\pi}\mathfrak{E}_x\,d\tau \quad , \qquad \frac{\varepsilon-1}{4\pi}\mathfrak{E}_y\,d\tau \quad , \qquad \frac{\varepsilon-1}{4\pi}\mathfrak{E}_z\,d\tau \quad . \tag{29}$$

Hierdurch ist der Anschluß an die älteren Theorien hergestellt.

Betrachten wir eine Anzahl von Leitern, welche in ein unendliches homogenes Dielektrikum mit der D. K. ε eingebettet seien. Die wahre Dichte sei im Dielektrikum überall $= 0$, also im Dielektrikum

$$\varepsilon \operatorname{div} \mathfrak{E} = \operatorname{div} \mathfrak{E} = 0 \tag{30}$$

oder nach Gleichung (14)

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} \varphi = \Delta\varphi = 0 \quad . \tag{31}$$

Im Innern der Leiter muß $\mathfrak{E}$ verschwinden, also ist hier

$$\varphi = \text{konst.} \tag{32}$$

Die Potentialtheorie lehrt, daß φ durch diese Bedingungen [Gleichungen (31) und (32)] und durch die weitere Forderung, daß es kontinuierlich sein muß (sonst würden ∞ große Feldstärken folgen), vollkommen bestimmt ist, wenn die Konstanten in Gleichung (32) für jeden Leiter vorgeschrieben werden. Die wahre Ladung jeder Leiteroberfläche berechnet sich dann nach Gleichung (22^2) und (14) zu

$$e = \frac{\varepsilon}{4\pi}\int \mathfrak{E}_n\,df = -\frac{\varepsilon}{4\pi}\int\frac{\partial\varphi}{\partial n}\,df \tag{33}$$

über die ganze Oberfläche des Leiters.

Hält man die Leiterpotentiale konstant, so ist die Potentialverteilung unabhängig von der D. K. des Mediums. Aber die wahren Elektrizitätsmengen, welche auf die Leiter gebracht werden müssen, um diese Potentiale hervorzubringen, ist im Dielektrikum ε mal so groß als im leeren Raum ($\varepsilon = 1$). Hält man umgekehrt die Ladungen e fest, so nehmen alle Potentiale im Verhältnis $\varepsilon : 1$ ab. In der Elektrostatik wird gezeigt, daß im Falle $\varepsilon = 1$ die Ladung jedes Leiters eine lineare Funktion aller Leiterpotentiale ist, z. B.:

$$\left.\begin{aligned} e_1 &= c_{11}\varphi_1 + c_{12}\varphi_2 + \cdots \\ e_2 &= c_{21}\varphi_1 + c_{22}\varphi_2 + \cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

wobei allgemein $c_{ik} = c_{ki}$ ist. Man nennt $c_{11}, c_{22}, \ldots$ die Kapazität des ersten, zweiten, ... Leiters, $c_{12}, \ldots$ den Influenzierungskoeffizienten zwischen

dem ersten und zweiten Leiter usw. Tauchen wir nun das Leitersystem in ein Dielektrikum ein, so muß nach dem oben Gesagten

$$\left.\begin{array}{l} e_1 = \varepsilon c_{11} \varphi_1 + \varepsilon c_{12} \varphi_2 + \cdots \\ e_2 = \varepsilon c_{21} \varphi_1 + \varepsilon c_{22} \varphi_2 + \cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \end{array}\right\} \quad (35)$$

Die Kapazität eines Leiters und der Influenzierungskoeffizient eines Leiterpaares sind also proportional der D. K. des umgebenden Mediums.

Hierauf gründen sich wichtige Methoden zur Bestimmung der D. K. (siehe unten p. 178).

Auch die ponderomotorischen Kräfte, welche auf die Leiter wirken, hängen von der D. K. des Mediums ab. Um sie zu berechnen, müssen wir die Energie in Betracht ziehen. Diese ist nach Gleichung (13) gegeben durch das über das ganze Dielektrikum[1]) erstreckte Raumintegral:

$$U = \int u_e \, d\tau = \frac{1}{2} \int \mathfrak{E} \, \mathfrak{D} \, d\tau = \frac{\varepsilon}{8\pi} \int (\operatorname{grad} \varphi)^2 \, d\tau \quad . \qquad (36)$$

Nun sei die geometrische Konfiguration des Leitersystems bestimmt durch eine Anzahl allgemeiner Koordinaten $p_1, p_2 \ldots p_n$. Wir erteilen einer davon, etwa p_1, einen kleinen Zuwachs δp_1 und kommen so von der Konfiguration I. zu der Konfiguration II. Für diese sei bei unveränderter wahrer Ladung jedes einzelnen Leiters die Potentialverteilung φ'. Die Energie ist dann in der Konfiguration II:

$$U' = \frac{\varepsilon}{8\pi} \int (\operatorname{grad} \varphi')^2 \, d\tau \quad . \qquad (37)$$

Dann ist die (verallgemeinerte) Kraft, womit das elektrische Feld die Koordinate p_1 zu vergrößern strebt:

$$P_1 = \frac{U - U'}{\delta p_1} = \frac{1}{\delta p_1} \cdot \frac{\varepsilon}{8\pi} \left(\int (\operatorname{grad} \varphi)^2 \, d\tau - \int (\operatorname{grad} \varphi')^2 \, d\tau \right) \quad .$$

φ und φ' sind nach dem oben Gesagten unabhängig von ε, wenn man die Leiterpotentiale konstant hält; hält man dagegen die Ladungen der Leiter konstant, so sind sie umgekehrt proportional mit ε. Daraus folgt:

„Die Kräfte zwischen Leitern, welche (etwa mittels galvanischer Ketten) auf konstantes Potential geladen sind, ändern sich proportional mit der D. K. des Zwischenmediums, die Kräfte zwischen isolierten Leitern umgekehrt proportional.[2])

Auch auf diesen Satz gründen sich experimentelle Methoden für die D. K.

In Praxi ist es natürlich nicht möglich, die Leiter in ein unendliches Dielektrikum einzuschließen. Da alle ponderomotorischen Kräfte, ebenso die Ladungen (und daher auch die Kapazitäten und Influenzierungskoeffizienten) sich aus der Feldverteilung berechnen, werden die aufgestellten Sätze mit um so

[1]) In den Leitern verschwindet ja u_e.

[2]) Als Spezialfall erscheint das COULOMBsche Gesetz in den beiden Formen:

$$P = \frac{1}{\varepsilon} \frac{e_w e_w'}{r^2} = \varepsilon \frac{e_f e_f'}{r^2} \quad ,$$

je nachdem man die wahren oder die freien Ladungen in Betracht zieht.

besserer Annäherung auf einen Leiter anwendbar sein, je weniger das von ihm ausgehende Kraftfeld dadurch verändert würde, daß man auch den übrigen Teil des Raumes mit dem Dielektrikum ausfüllt. Hierzu muß man offenbar die Anordnung so treffen, daß alle Kraftlinien möglichst vollständig im Innern des Dielektrikums verlaufen. Bei Kondensatoren ist die Bedingung um so besser erfüllt, je kleiner der Plattenabstand im Verhältnis zur Plattengröße.

Wie die Kräfte auf Leiter, so hängen auch die Kräfte, die bewegliche Dielektrika im Feld erfahren, von der D. K. des umgebenden Mediums ab, aber auch noch von ihrer eigenen D. K. Der Leiter bildet dabei (bei gegebenem äußeren Feld) immer eine Art Grenzfall. Er verhält sich wie ein Dielektrikum mit der D. K. ∞. Wir müssen diesbezüglich wie überhaupt bezüglich aller Detailfragen auf ausführlichere Darstellungen der Elektrostatik und auf die Originalliteratur verweisen.[1])

Solange man es mit stationären und quasistationären elektrischen Strömen zu tun hat, spielt theoretisch und experimentell die D.K. keine wesentlich andere Rolle als in der Elektrostatik, nämlich die, die Kapazitäten und die ponderomotorischen Wirkungen geladener Leiter zu modifizieren. Die darauf gegründeten Methoden zu ihrer Bestimmung sind aber deshalb vorteilhafter als die rein elektrostatischen, weil sie meist geringere Ansprüche an die Isolation des Dielektrikums stellen. Insbesondere kommen in Betracht alle dynamischen Methoden der Kapazitätsbestimmung und die Kraftwirkungen zwischen Leitern oder zwischen Leiter und Dielektrikum, wobei die Leiter nicht auf konstantes, sondern auf Wechselpotential geladen werden.

b) Die dynamische D.K. Elektromagnetischer Brechungsindex.

Eine gesonderte Behandlung verlangen dagegen jene Lösungen des Gleichungssystems (3') bis (8), welche sehr rasch veränderlichen Zuständen entsprechen. Man bezeichnet solche Vorgänge im allgemeinsten Sinn des Wortes als elektromagnetische Wellen. Wendet man auf Gleichung (4') die Operation rot an und differenziert Gleichung (5') nach der Zeit, so erhält man mit Rücksicht auf Gleichung (7) und (8) durch Elimination:

$$\varDelta \mathfrak{H} - \frac{\varepsilon}{c^2} \ddot{\mathfrak{H}} - \frac{4\pi\sigma}{c^2} \dot{\mathfrak{H}} = 0 \tag{38}$$

und in ähnlicher Weise (unter der Voraussetzung $\varrho_f = \operatorname{div} \mathfrak{E} = 0$):

$$\varDelta \mathfrak{E} - \frac{\varepsilon}{c^2} \ddot{\mathfrak{E}} - \frac{4\pi\sigma}{c^2} \dot{\mathfrak{E}} = 0 \,. \tag{39}$$

Die Feldstärken genügen also im ladungsfreien homogenen Dielektrikum der sogenannten Wellengleichung für gedämpfte Wellen (falls $\sigma \neq 0$). Die einfachste Wellenform, die uns als Beispiel dienen soll, ist eine ebene, linear polarisierte, fortschreitende Sinuswelle. Die Feldstärken hängen dann bei geeigneter Wahl des Achsenkreuzes außer von der Zeit nur von einer Koordinate (etwa x)

[1]) Enzykl. d. math. Wiss. V. **2**. 325. — A. Stepanoff, Electrician **24**. 56. 1889. — Fr. C. Nipher, Trans. Acc. St. Louis **1**. 109. 1898. — S. P. Tompson, Electrician **34**. 601. 1894. — M. Gouy, C. R. **121**. 53. 1895; Journ. de Phys. (3) **5**. 154. 1896. — H. Pellat, C. R. **125**. 699. 1897. — H. Pellat und P. Sacerdote, C. R. **126**. 817. 1898. — H. Pellat, C. R. **128**. 1218 u. 1312. 1899. — A. A. Petrowsky, C. R. **130**. 112. 1900. — H. Pellat, Ann. chim. phys. **18**. 150. 571. 1899. — Lienard, C. R. **128**. 1568. 1899. — J. A. Fleming und A. W. Ashton, Phil. Mag. **2**. 228. 1901. — J. Buchanan, Phil. Mag. (6) **3**. 240. 1902. — F. Maccarone, Nouv. Cim. (5) **2**. 88. 1901; Phys. Ztschr. **3**. **57**. 1901. — F. Beaulard, Journ. de phys. (4) **5**. 165. 1906. — R. Magini, Phys. Ztschr. **8**. 39 und 136. 1907. — E. Cohn, Elm. Feld 99. — P. Floquet, C. R. **151**. 545. 1910.

ab, welche die Fortschreitungsrichtung des Wellenzuges bezeichnet. Sie können proportional gesetzt werden dem reellen Teil eines Ausdruckes von der Form:

$$A e^{-\frac{2\pi\nu\varkappa x}{V}} e^{2\pi\nu i\left(\frac{x}{V}-t\right)} \text{ [1]} \quad . \tag{40}$$

A ist eine für jede Feldkomponente verschiedene Konstante, die (eventuell komplexe) Amplitude. ν ist die Schwingungszahl (Zahl der Perioden pro Zeiteinheit), V ersichtlich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit (dieselbe Erregung, die zur Zeit t an der Stelle x herrscht, herrscht zur Zeit $t+1$ an der Stelle $x+V$). $\varkappa$ wird als Absorptionsindex bezeichnet. Da die Wellenlänge im Dielektrikum

$$\lambda' = \frac{V}{\nu} \quad , \tag{41}$$

so hat $\varkappa$ die Bedeutung, daß die Amplitude auf der Strecke einer Wellenlänge auf den Bruchteil $e^{-2\pi\varkappa}$ geschwächt wird. Die Dauer einer Schwingung ist

$$\tau = \frac{1}{\nu} \quad . \tag{42}$$

Sei τ oder ν vorgeschrieben, so genügt der Ausdruck (40) bei geeigneter Wahl von V und $\varkappa$ tatsächlich der Wellengleichung (39). Sei zunächst das Medium der freie Äther ($\varepsilon = 1$, $\sigma = 0$), so finden wir durch Einsetzen des Ausdruckes (40) in Gleichung (39)

$$\varkappa = 0 \quad , \qquad V = c \quad . \tag{43}$$

Die Wellen sind hier ungedämpft und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Schwingungszahl unabhängig gleich der elektromagnetisch (als Umrechnungszahl der beiden Maßsysteme) definierten Konstante c. Im leeren Raum findet weder Dispersion noch Absorption der elektromagnetischen Wellen statt. Die Tatsache, daß c numerisch gleich der Lichtgeschwindigkeit ist, hat bekanntlich (MAXWELL) zu der Vermutung geführt, daß das Licht aus elektromagnetischen Wellenzügen bestehe.

Sei nun zunächst nur ε von 1 verschieden, dagegen $\sigma = 0$ (idealnichtleitendes Dielektrikum). Man findet dann:

$$\varkappa = 0 \quad , \qquad V = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon}} \quad . \tag{44}$$

In einem nichtleitenden Dielektrikum findet nach der MAXWELLschen Theorie also ebenfalls weder Dispersion noch Absorption statt. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist hier jedoch kleiner als im Äther. Das Verhältnis

$$\frac{c}{V} = n \quad , \tag{45}$$

welches auch gleich dem Verhältnis $\frac{\lambda}{\lambda'}$ der Wellenlänge im Äther zu der im Dielektrikum ist, nennt man, wie in der Optik, den Brechungsindex. Die zweite Gleichung (44) oder nach Gleichung (45)

$$n^2 = \varepsilon \tag{46}$$

ist die berühmte MAXWELLsche Relation zwischen Brechungsindex und D. K.[2])

[1]) Über das Rechnen mit komplexen Größen vgl. z. B. P. DRUDE, Lehrbuch der Optik.

[2]) Wäre die Permeabilität μ (siehe Magnetismus) $\neq 1$, so würde sich ergeben $n^2 = \varepsilon\mu$ und es wäre auch im folgenden stets $\varepsilon\mu$ statt ε zu schreiben. Tatsächlich ist in allen Dielektrizis μ sehr nahe gleich 1.

Nimmt man nämlich die elektromagnetische Natur des Lichtes an, so sollte der optische Brechungsindex mit dem elektromagnetischen identisch, also nach der reinen MAXWELLschen Theorie von der Schwingungszahl unabhängig und gleich der Quadratwurzel aus der D. K. sein. Keines von beiden ist strenge der Fall, doch stimmt die D. K. in manchen Fällen sehr angenähert mit dem Quadrat eines mittleren Wertes des Brechungsindex überein und diese Übereinstimmung wird oft besser, wenn man mittels einer passenden optischen Dispersionsformel (z. B. der sogen. CAUCHYschen) den Brechungsindex für unendlich lange Wellen extrapoliert. Besonders bei den elementaren Gasen und bei einigen anderen chemischen Elementen stimmt die Beziehung recht gut, wie z. B. die folgende Tabelle[1]) zeigt:

	ε	n_∞^2
Schwefel	3,59	3,59
	3,83	3,89
	4,62	4,60
Diamant	5,50	5,66
Phosphor (gelb)	3,60	4,22
Selen (glasig)	6,60	6,02
Jod	4,00	?
Brom	3,10	2,58
Chlor (flüssig)	1,88	1,87 (D-Linie)
Wasserstoff	1,00026	1,00028
Luft	1,00059	1,00059

Aber in vielen anderen Fällen stimmt die Beziehung ganz und gar nicht. So z. B. bei Wasser (ε etwa 80, n^2 etwa 2) und den meisten organischen Flüssigkeiten. Wir dürfen uns darüber nicht wundern, denn schon das Vorhandensein von Dispersion und Absorption überhaupt sowohl im optischen als im elektrischen Spektralgebiet zeigt, daß die Theorie in dieser einfachen Form jedenfalls unzulänglich ist.

Ist $\sigma \neq 0$, besitzt das Dielektrikum also merkliche Leitfähigkeit, so treten allerdings an Stelle der einfachen Beziehungen (44) bzw. (46) kompliziertere. Man findet durch Einsetzen des Ausdruckes (40) in die Wellengleichung (39):

$$\varkappa = \frac{\frac{2\sigma}{\varepsilon\nu}}{1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2\sigma}{\varepsilon\nu}\right)^2}} \tag{47}$$

$$\varepsilon = n^2(1 - \varkappa^2) \quad . \tag{48}$$

n hat wie früher die Bedeutung $\frac{c}{V}$.

Merkliche Leitfähigkeit hat also nach MAXWELL sowohl Absorption als Dispersion zur Folge. In einigen Fällen, besonders bei Elektrolyten stellt Gleichung (47) den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Absorption der Wellen des elektrischen Spektralgebietes recht gut dar (siehe unten p. 210). Doch versagt sie vollständig zur Erklärung der oft bedeutenden Absorptionskoeffizienten in der Optik, die tatsächlich mit der Leitfähigkeit in gar keinem Zusammenhang stehen und ebensowenig erscheint die optische Dispersion durch die Leitfähigkeit bestimmt, wie es nach Gleichung (47) und (48) der Fall sein müßte.

P. DRUDE[2]) hat zuerst gezeigt, daß auch im elektrischen Spektrum solche „anomale" Absorption vorkommt, welche mit der Leitfähigkeit nicht zusammen-

[1]) Nach W. SCHMIDT, Ann. 11. 121. 1903.
[2]) P. DRUDE, Ztschr. f. phys. Chem. 23. 281. 1897.

hängt. Die einzige Theorie, welche einige Übersicht über die heute vorliegenden Beobachtungen gestattet, ist die Übertragung der in der Optik bewährten HELMHOLTZschen Dispersionstheorie, welche wir daher im folgenden Abschnitt in dem modernen Gewand der Elektronentheorie, das ihr H. A. LORENTZ gegeben hat, darstellen wollen.

3. Die Elektronentheorie der Absorption und Dispersion.[1])

Die Elektronentheorie[2]) ist insofern eine Weiterbildung der MAXWELLschen, als sie im freien Äther auch die Gleichungen (2) bis (5) zwischen zwei elektromagnetischen Vektoren annimmt. Wir schreiben für diese jetzt $\mathfrak{e}$ und $\mathfrak{h}$, und es soll in dem von Materie und Ladung entblösten Raum gelten:

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathfrak{h} &= \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{e}} \qquad & \operatorname{div} \mathfrak{h} &= 0 \\ \operatorname{rot} \mathfrak{e} &= -\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{h}} \qquad & \operatorname{div} \mathfrak{e} &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{49}$$

Statt nun, wie es die MAXWELLsche Theorie tut, für jede Substanz ein neues System von Grundgleichungen aufzustellen (nämlich mit besonderen Materialkonstanten ε, σ und μ) sucht die Elektronentheorie alle elektromagnetischen Eigenschaften der Materie zu erklären durch das Vorhandensein sehr kleiner elektrisch geladener Bezirke, der Elektronen, und durch die Kräfte, wodurch dieselben mit den ponderablen Atomen verknüpft sind. Ohne auf die eigentliche Elektronendynamik einzugehen, können wir uns die Elektronen für die Zwecke dieses Abschnittes vorstellen als sehr kleine, starre, starr mit Elektrizität geladene Körperchen, welche entweder eine bestimmte träge Masse besitzen, oder nur jene, welche ihnen infolge ihrer Ladung zukommt (siehe elektromagnetische Masse). Sei ϱ die elektrische Dichte, der Vektor $\mathfrak{v}$ die Geschwindigkeit eines Volumelements im Innern des Elektrons, so sollen dort die Gleichungen gelten:

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathfrak{h} &= \frac{1}{c}(\dot{\mathfrak{e}} + 4\pi\varrho\mathfrak{v}) \qquad & \operatorname{div} \mathfrak{h} &= 0 \\ \operatorname{rot} \mathfrak{e} &= -\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{h}} \qquad & \operatorname{div} \mathfrak{e} &= 4\pi\varrho \end{aligned}\right\} \tag{50}$$

Durch das Feld soll auf das Elektron eine Kraft $\mathfrak{k}$ ausgeübt werden. Definieren wir als Kraft pro Ladungseinheit

$$\mathfrak{f} = \mathfrak{e} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v} \cdot \mathfrak{h}] \quad , \tag{51}$$

so soll $\mathfrak{k}$ gegeben sein durch

$$\mathfrak{k} = \int \varrho \mathfrak{f} \, d\tau \quad , \tag{52}$$

wobei das Integral über alle Volumelemente $d\tau$ des Elektrons zu erstrecken ist. Außerdem sollen Kräfte irgendwelcher Natur zwischen den Elektronen und den ponderablen Atomen wirken. Diese Kräfte sind es, welche einerseits alle ponderomotorischen Wirkungen des Feldes ($\mathfrak{e}$, $\mathfrak{h}$) auf die ponderablen Körper übertragen und durch welche umgekehrt die Körper die Bewegung der Elektronen und damit das Feld beeinflussen. Durch Spezialisierung der Annahme über die

[1]) H. A. LORENTZ, The theory of electrons, 1909.
[2]) Siehe d. Handbuch, Bd. V.



Zahl und Verteilung der im Innern der Körper vorhandenen Elektronen und über jene Wechselwirkungskräfte sucht die Elektronentheorie alle elektromagnetischen Körpereigenschaften nachzubilden, wie z. B. diejenigen, welche durch die MAXWELLschen Materialkonstanten ε, σ und μ charakterisiert werden.

Da überall, wo Elektronen vorhanden sind, die Feldstruktur eine äußerst verwickelte und unregelmäßige sein muß, können wir jedenfalls im Innern der ponderablen Körper die Vektoren $\mathfrak{e}$ und $\mathfrak{h}$ nicht ohne weiteres mit den beobachtbaren Vektoren der MAXWELLschen Theorie identifizieren. Wir wenden hier, wie in jeder Molekulartheorie, Mittelwertsbildung an, um zu beobachtbaren Größen zu gelangen. Einen räumlichen Mittelwert über einen Bereich, der sehr viele Elektronen enthält, deuten wir durch einen Querstrich an. Man sieht leicht, daß der Querstrich und die in den Gleichungen (50) geforderten Differentiationen vertauschbar sind. So erhält man:

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{rot} \bar{\mathfrak{h}} &= \frac{1}{c}(\dot{\bar{\mathfrak{e}}} + 4\pi\,\overline{\varrho\,\mathfrak{v}}) \qquad & \operatorname{div} \bar{\mathfrak{h}} &= 0 \\ \operatorname{rot} \bar{\mathfrak{e}} &= -\frac{1}{c}\dot{\bar{\mathfrak{h}}} & \operatorname{div} \bar{\mathfrak{e}} &= 4\pi\bar{\varrho} \end{aligned}\right\} \tag{53}$$

Wir identifizieren nun (in nicht magnetisierbaren Körpern) $\bar{\mathfrak{e}}$ und $\bar{\mathfrak{h}}$ mit den MAXWELLschen Vektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$. Der Mittelwert von ϱ, das wir früher schlechtweg als elektrische Dichte bezeichneten, fällt dann mit der freien Dichte ϱ_f zusammen. Ferner tritt in der ersten Gleichung das Glied $\overline{\varrho\,\mathfrak{v}}$ auf an Stelle von

$$\mathfrak{J} + \frac{\dot{\mathfrak{D}} - \dot{\mathfrak{E}}}{4\pi} = \sigma\mathfrak{E} + \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\dot{\mathfrak{E}} \quad , \tag{54}$$

d. i. die Summe von Leitungsstrom und dem sogenannten Polarisationsstrom (p. 161). Man nennt $\overline{\varrho\,\mathfrak{v}}$ den Konvektionsstrom der Elektronen, eine Bezeichnung, die verständlich wird, wenn man sich etwa vorstellt, daß N Elektronen mit der Ladung e in der Volumeinheit vorhanden und mit der mittleren Geschwindigkeit $\mathfrak{c}$ bewegt wären. Dann würde

$$\overline{\varrho\,\mathfrak{v}} = N e\,\mathfrak{c} \quad ,$$

also die Komponente von $\overline{\varrho\,\mathfrak{v}}$ in einer beliebigen Richtung gleich der gesamten Elektrizitätsmenge, die pro Zeiteinheit durch eine senkrecht zu dieser Richtung gestellte Flächeneinheit transportiert wird. Die Elektronentheorie erklärt also sowohl den Leitungs- als den Polarisationsstrom als Konvektionsstrom der Elektronen.

Wir beschränken uns hier auf ein nichtleitendes, nicht magnetisierbares Dielektrikum. Wir stellen uns vor, daß in einem solchen die Elektronen an feste Plätze in den Molekülen gebunden sind, derart, daß sie bei Entfernung aus diesen Lagen durch intraatomistische Kräfte dahin zurückgezogen werden (sogenannte Polarisationselektronen). Dabei soll die Summe aller Ladungen eines Moleküls $= 0$ sein, da der Körper als ganzer ungeladen erscheint.

Wir nennen das über das Volumen eines Moleküls erstreckte Integral

$$\mathfrak{p} = \int \varrho\,\mathfrak{r}\,d\tau \tag{55}$$

das elektrische Moment des Moleküls, indem wir mit $\mathfrak{r}$ den von einem im Molekül festen Punkt gezogenen Fahrstrahl bezeichnen. Zur Vereinfachung

nehmen wir an, daß in jedem Molekül nur zwei Elektronen mit den Ladungen $+e$ und $-e$ vorhanden seien, deren eines (etwa $-e$) mit dem Molekül starr verbunden, das zweite in der oben geschilderten Art beweglich sei, wobei seine Ruhelage mit der von $-e$ zusammenfalle. Ist dann $\mathfrak{r}$ der Fahrstrahl von $-e$ nach $+e$, so wird

$$\mathfrak{p} = e\,\mathfrak{r} \quad . \tag{56}$$

Die Summe aller $\mathfrak{p}$ pro Volumseinheit nennen wir das elektrische Moment der Volumeinheit oder die Polarisation

$$\mathfrak{P} = \sum \mathfrak{p} = \sum e\,\mathfrak{r} \quad . \tag{57}$$

Dann zeigt eine Überlegung, die wir hier nicht streng reproduzieren wollen, daß

$$\overline{\varrho\,\mathfrak{v}} = \frac{\partial}{\partial t} \sum e\,\mathfrak{r} = \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t} \quad , \tag{58}$$

wenn wir Rotationen von Molekülen oder einzelnen Elektronen ausschließen (hierdurch würde Magnetisierbarkeit entstehen). Setzen wir noch, wie erwähnt,

$$\bar{\mathfrak{e}} = \mathfrak{E} \quad , \qquad \bar{\mathfrak{h}} = \mathfrak{H} \quad , \tag{59}$$

so erhalten wir aus den Gleichungen (53)

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathfrak{H} &= \frac{1}{c}(\dot{\mathfrak{E}} + 4\pi\dot{\mathfrak{P}}) \qquad & \operatorname{div} \mathfrak{H} &= 0 \\ \operatorname{rot} \mathfrak{E} &= -\frac{1}{c}\,\dot{\mathfrak{H}} \qquad & \operatorname{div} \mathfrak{E} &= 4\pi\bar{\varrho} \end{aligned}\right\} \tag{60}$$

Die ersten drei Gleichungen stimmen genau mit den Gleichungen (3') bis (5') der MAXWELLschen Theorie überein (mit $\sigma = 0$), nur steht der Vektor $\mathfrak{P}$ für

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{D} - \frac{1}{4\pi}\,\mathfrak{E} \quad . \tag{61}$$

Dieser Vektor, den wir schon bei Darstellung der MAXWELLschen Theorie als Polarisation bezeichnet haben, gewinnt also jetzt eine konkrete physikalische Bedeutung als mittlere Verschiebung der Ladungen der Polarisationselektronen. Die letzte der Gleichungen (60) entspricht der früheren Gleichung (16) auf p. 162.

Der wesentliche Fortschritt der Elektronentheorie liegt aber erst in der Beziehung zwischen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{P}$. Sie wird durch die Bewegungsgleichung des Polarisationselektrons im elektrischen Feld geliefert.

Auf ein Polarisationselektron sollen folgende Kräfte wirken:

1. Jene Kraft, welche es in die Ruhelage zurücktreibt. Sie sei der Entfernung aus derselben proportional, also etwa

$$-f\,\mathfrak{r} \quad ; \tag{62}$$

2. Eine Art Reibung, welche der Geschwindigkeit proportional und entgegengerichtet ist

$$-g\,\dot{\mathfrak{r}} \quad . \tag{63}$$

3. Die Kraft des Eigenfeldes. Sie kommt, wie wir hier nicht zeigen wollen, als die oben erwähnte elektromagnetische Masse (siehe diese) in Rechnung, braucht also, wenn wir dem Elektron eine gewisse Masse m zuschreiben, nicht besonders berücksichtigt zu werden.

4. Die Kraft des äußeren Feldes. Sie ist nach Gleichungen (51) und (52) einfach

$$e\mathfrak{e} \quad , \qquad (64)$$

wenn die Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ so klein gegen die Lichtgeschwindigkeit c ist, daß wir den zweiten (magnetischen) Kraftanteil wegen der Kleinheit des Verhältnisses $\frac{|\mathfrak{v}}{c}$ vernachlässigen können.

Aus diesen vier Kräften ergibt sich die Bewegungsgleichung

$$m\ddot{\mathfrak{r}} = -f\mathfrak{r} - g\dot{\mathfrak{r}} + e\mathfrak{e} \quad . \qquad (65)$$

Seien N Moleküle in der Volumeinheit vorhanden, so erhalten wir durch Division mit Ne und Summation über alle Moleküle der Volumeinheit unter Rücksicht auf Gleichung (57)

$$\frac{m}{Ne^2}\ddot{\mathfrak{P}} = -\frac{g}{Ne^2}\dot{\mathfrak{P}} - \frac{f}{Ne^2}\mathfrak{P} + \overline{\overline{\mathfrak{e}}} \quad . \qquad (66)$$

$\overline{\overline{\mathfrak{e}}}$ ist nicht genau derselbe Mittelwert wie $\overline{\mathfrak{e}}$, denn dies war der Mittelwert von $\mathfrak{e}$ in dem ganzen Volumelement, während es sich jetzt nur um diejenigen Werte von $\mathfrak{e}$ handelt, die an der Stelle jedes Elektrons wirken, abzüglich der Wirkung des betreffenden Elektrons selbst. Wollte man einfach $\overline{\overline{\mathfrak{e}}} = \overline{\mathfrak{e}}$ setzen, so würde das darauf hinauskommen, die Wechselwirkung der polarisierten Moleküle zu vernachlässigen. HELMHOLTZ[1]), LORENTZ[2]) und PLANCK[3]) haben in ihren Dispersionstheorien gezeigt, daß man für das Feld, das von den übrigen Elektronen an der Stelle eines unter ihnen erzeugt wird, im Mittel setzen kann

$$a\mathfrak{P} \quad ,$$

wobei, wie hier nicht gezeigt werden kann, in isotropen Körpern $a = \frac{4\pi}{3}$ oder sehr nahe $\frac{4\pi}{3}$ ist.[4]) Wir haben dann also

$$\overline{\overline{\mathfrak{e}}} = \overline{\mathfrak{e}} + a\mathfrak{P} = \mathfrak{E} + a\mathfrak{P} \quad . \qquad (67)$$

Setzen wir noch zur Abkürzung

$$\frac{m}{Ne^2} = m' \quad , \qquad \frac{f}{Ne^2} = f' \qquad \frac{g}{Ne^2} = g' \quad , \qquad (68)$$

so wird Gleichung (66)

$$m'\ddot{\mathfrak{P}} = \mathfrak{E} + (a - f')\mathfrak{P} - g'\dot{\mathfrak{P}} \quad . \qquad (69)$$

[1]) H. v. HELMHOLTZ, Berl. Ber. 1892, p. 1093.

[2]) H. A. LORENTZ, La theorie electromagnétique de MAXWELL, Leiden 1892.

[3]) M. PLANCK, Berl. Ber. 1902, p. 470; 1903, p. 480; 1904, p. 740; 1905, p. 382. — Siehe auch P. DRUDE, Lehrbuch der Optik, p. 368, 1906. — WINKELMANN, Handbuch der Physik, Bd. IV, p. 1319. — PLANCK reduziert außerdem die Zahl der Konstanten der Gleichungen (65) bzw. (66), indem er die Dämpfung der Elektronenbewegung lediglich der ausgesendeten Strahlung zuschreibt.

[4]) Siehe auch H. A. LORENTZ, The Theory of electrons, p. 138, 1909.

Diese Differentialgleichung tritt an Stelle der einfachen Gleichung $\mathfrak{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\mathfrak{E}$ (bzw. $\mathfrak{D} = \frac{\varepsilon}{4\pi}\mathfrak{E}$) der MAXWELLschen Theorie zu den Grundgleichungen hinzu.

Betrachtet man wie oben eine ebene, linear polarisierte, fortschreitende, gedämpfte Sinuswelle, d. h. setzt alle Komponenten proportional

$$A e^{-\frac{2\pi\nu\varkappa x}{V}} \cdot e^{2\pi\nu i\left(\frac{x}{V} - t\right)} , \tag{70}$$

so folgt zunächst durch Einsetzen in die Grundgleichungen (60) im ungeladenen Dielektrikum ($\bar{\varrho} = 0$)

$$n^2(1 + i\varkappa)^2\mathfrak{E} = \mathfrak{E} + 4\pi\mathfrak{P} . \tag{71}$$

[n hat dieselbe Bedeutung wie oben Gleichung (45) p. 168.] Die Differentialgleichung (69) liefert

$$\mathfrak{E} = (\alpha - i\beta)\mathfrak{P} , \tag{72}$$

worin gesetzt ist

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= f' - a - 4\pi^2\nu^2 m' \\ \beta &= 2\pi\nu g' \end{aligned}\right\} \tag{73}$$

Der Vergleich der Gleichungen (71) und (72) ergibt nun

$$n^2(1 + i\varkappa)^2 - 1 = \frac{4\pi}{\alpha - i\beta}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} n^2(1 - \varkappa^2) &= 1 + \frac{4\pi\alpha}{\alpha^2 + \beta^2} \\ n^2\varkappa &= \frac{2\pi\beta}{\alpha^2 + \beta^2} \end{aligned}\right\} \tag{74}$$

Diese Relationen geben zusammen mit den Beziehungen (73) und (68) den Brechungs- und Absorptionsindex n und $\varkappa$ als Funktionen der Elektronenkonstanten und der Schwingungzahl ν.

Was zunächst das Verhältnis zur D. K. anlangt, so erhalten wir für dieselbe aus Gleichung (72) unter Rücksicht auf Gleichung (61) einen komplexen Wert:

$$\mathfrak{D} = \frac{1}{4\pi}\mathfrak{E} + \mathfrak{P} = \frac{1}{4\pi}\left(1 + \frac{4\pi}{\alpha - i\beta}\right)\mathfrak{E} . \tag{75}$$

Halten wir die Gleichung (7) der MAXWELLschen Theorie als Definition der D. K. aufrecht, so wird der reelle Teil von ε

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi\alpha}{\alpha^2 + \beta^2} = n^2(1 - \varkappa^2) . \tag{76}$$

Das ist genau dieselbe Relation, die wir oben [p. 169, Gleichung (48)] für leitende Dielektrika abgeleitet hatten. Wir bezeichnen darum allgemein das Aggregat $n^2(1 - \varkappa^2)$, das von der Schwingungszahl abhängt, als dynamische Dielektrizitätskonstante des Mediums für die Schwingungszahl ν.[1])

[1]) P. DRUDE, Ztschr. f. phys. Chem. **23**. 296. 1897; Ann. **61**. 466. 1897. — H. MERCZYNG, Ann. **33**. 15. 1910. — F. BEAULARD, C. R. **146**. 960. 1908.

Ist ν sehr klein (langsame Schwingungen), so verschwindet β und damit auch $\varkappa$, und es wird $n^2 = \varepsilon$. Für sehr lange Wellen nähert sich also das Quadrat des Brechungsindex der statischen Dielektrizitätskonstante.

Ist ν nicht klein, so haben wir verschiedene Fälle zu unterscheiden, je nach der Größe der Dämpfung der Elektronenschwingungen. Sei zunächst der Reibungswiderstand [(63)] verschwindend klein, so daß wir $g = g' = \beta = 0$ setzen können. Wir erhalten dann aus Gleichung (74) und (73):

$$\left.\begin{aligned} n^2 &= 1 + \frac{4\pi}{f' - a - 4\pi^2 m' \nu^2} \\ \varkappa &= 0 \quad . \end{aligned}\right\} \tag{77}$$

Für alle ν, für welche wir reelle und endliche Werte von n erhalten, wächst der Brechungsindex mit abnehmender Schwingungszahl (sogenannte normale Dispersion). Es findet keine Absorption statt und die MAXWELLsche Relation ist erfüllt. Gehen wir auf die Bedeutung von f' und m' nach den Gleichungen (68) zurück und setzen für a den Wert $\frac{4\pi}{3}$ (p. 173), so läßt sich aus Gleichung (77) die Beziehung ableiten:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi e^2}{3(f - 4\pi^2 m \nu^2)} \cdot N \quad . \tag{78}$$

Unter der Annahme, daß Ladung e und Masse m, ferner f, der Proportionalitätsfaktor der rücktreibenden Kraft, Elektronen- bzw. Molekularkonstanten seien, und daß die Zahl der schwingenden Elektronen N der Dichte d des Körpers proportional sei, folgt, daß:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} = \text{konst.} \quad , \tag{79}$$

d. h. dieser Ausdruck sollte bei Dichteänderungen (z. B. Temperatur-, Druck-, Aggregatzustandsänderungen) seinen Wert nicht ändern. Diese Beziehung von LORENTZ[1]) und LORENZ[2]) enthält als Spezialfall (für $\nu = 0$) die schon aus der CLAUSIUSschen Theorie (p. 158) für die statische D. K. abgeleitete sogenannte CLAUSIUS-MOSOTTIsche Relation:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{d} = \text{konst.} \quad . \tag{80}$$

Diese Formeln stellen oft eine gewisse Annäherung dar, stimmen aber nur in wenigen Fällen gut[3]), zuweilen allerdings auch bei sehr bedeutenden Dichteänderungen, wie bei der Verdampfung von Wasser, Schwefelkohlenstoff, Äthyläther und Stickoxydul.

Für Mischungen ergibt eine ähnliche Rechnung die Mischregel:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} v = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} v_1 + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} v_2 + \dots \quad , \tag{81}$$

[1]) H. A. LORENTZ, Ann. 9. 642. 1880; siehe auch H. A. LORENTZ, The theory of electrons, p. 145. 1909.

[2]) R. LORENZ, Ann. 11. 77. 1880; 20. 19. 1883. — G. SAGNAC, Journ. de physique (4) 6. 273. 1907 leitet dieselbe Gleichung aus der CLAUSIUS-MOSOTTIschen Theorie ab. — Siehe auch H. POINCARÉ, Electricité et optique 1. 81. 1890; ferner G. ADLER, Wien. Ber. 99. (2a) 1044. 1900.

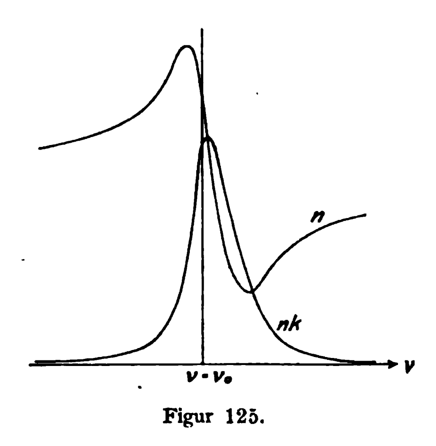
[3]) G. RUDORF, Jahrb. d. Rad. 1910. (Bericht.)

worin n, n_1, n_2 ... die Brechungsindizes, v, v_1, v_2 ... die Volumina der Mischung bzw. der Komponenten bedeuten. Aber auch diese Mischregel stimmt, wie mehrere andere theoretisch nicht begründete, nur in einzelnen Fällen (siehe Abschnitt V. 2., p. 229).

In dem jetzt behandelten Falle erleidet nach Gleichung (77^1) der Brechungsindex für ein bestimmtes ν eine Diskontinuität, wenn nämlich α verschwindet, d. i. für:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f - \bar{a}}{m'}} = \nu_0 \quad . \tag{82}$$

Nach den älteren Theorien, welche $a = 0$ setzen, wäre dies [nach Gleichung (65) und (68)] die Eigenschwingungszahl eines Elektrons bei verschwindender Dämpfung und verschwindendem äußeren Feld. Die Diskontinuität rührt daher, daß in der Umgebung von $\nu = \nu_0$ die Vernachlässigung einer wenn auch noch so geringen Dämpfung nicht mehr gestattet ist. Denn wenn α verschwindet, so wird, wie man leicht aus den Gleichungen (74) erkennt, der Absorptionskoeffizient gerade in dem Fall sehr bedeutende Werte annehmen, wenn β (also g' bzw. g) klein ist. Aber je kleiner β, um so enger ist auch das Schwingungszahlengebiet, auf welches diese bedeutende Absorption sich erstreckt. Schon für Werte von ν, die sich nur wenig von ν_0 unterscheiden, wird unsere frühere Betrachtung eintreten können, welche β vernachlässigt und zu den Gleichungen (77) führt.



Figur 125.

Den Verlauf von n und $n\varkappa$ in dem kritischen Gebiet, wie er sich aus den Gleichungen (74) und (73) bei mäßigem g' ergibt, zeigt Figur 125. Man bezeichnet die Erscheinung, daß n in einem gewissen Spektralgebiet mit wachsendem ν abnimmt und gleichzeitig $\varkappa$ bedeutende Werte erreicht, als anomale Dispersion bzw. Absorption. Das Gebiet nennt man einen Absorptions- oder Dispersionsstreifen. Es läßt sich, wie bemerkt, leicht aus den Gleichungen (74) und (73) zeigen, daß der Streifen um so schmäler, intensiver und schärfer ist, je geringer das Dämpfungsglied (g bzw. g'), dagegen um so breiter, schwächer und verwaschener, je größer dasselbe.

Würden wir nicht eine sondern mehrere Arten schwingender Elektronen angenommen haben, so hätten wir statt der Gleichungen (74) erhalten:

$$\left.\begin{aligned} n^2(1 - \varkappa^2) &= 1 + \sum \frac{4\pi\alpha_i}{\alpha_i^2 + \beta_i^2} \\ n^2\varkappa &= \sum \frac{2\pi\beta_i}{\alpha_i^2 + \beta_i^2} \quad , \end{aligned}\right\} \tag{83}$$

worin α_i, β_i sich auf die $i$te Elektronengattung beziehen. Es müssen so viele Dispersionsstreifen auftreten, als Elektronengattungen mit verschiedenen Eigenschwingungszahlen ν_i vorhanden sind. In der Umgebung einer solchen (etwa ν_k) verschwindet das betreffende α_k, es sind alle β_i zu vernachlässigen außer β_k. Alle anderen Glieder erzeugen normale Dispersion nach Gleichung (77^1), nur das $k$te ruft die in Figur 125 dargestellte Erscheinung hervor.

Anomale Dispersion und Absorption sind in der Optik längst hinlänglich bekannt. Es lassen sich hier in vielen Fällen die Dispersionskurven auch außer-

halb der Absorptionsgebiete durch Gleichungen von der Form (77) (eventuell mit mehreren Gliedern) quantitativ wiedergeben. Bei den langsameren elektrischen Schwingungen glaubte man anfangs eine Schwierigkeit für die Anwendung der Theorie darin zu finden, daß man Eigenperioden der Moleküle, die so großen Wellenlängen entsprechen, für unwahrscheinlich hielt[1]). Doch hat vor einigen Jahren COLLEY[2]) im elektrischen Spektrum von Wasser und anderen Flüssigkeiten zahlreiche Dispersionsstreifen von dem durch Figur 125 dargestellten Charakter aufgefunden und damit bewiesen, daß wenigstens in einigen Fällen die Dispersion im elektrischen Spektrum von derselben Natur ist wie im optischen[3]).

Ein Unterschied gegen das optische Gebiet liegt jedoch in folgendem; der Verlauf des elektrischen Brechungsindex läßt sich außerhalb der Absorptionsstreifen nicht durch Gleichungen von der Form (77) darstellen, da meist in dem ganzen elektrischen Teil des Spektrums (abgesehen von den relativ kleinen Störungen in den Streifen) die Dispersion anomal ist: Der Brechungsindex nimmt mit wachsendem ν kontinuierlich von einem großen Wert für langsame Schwingungen zu dem oft viel kleineren optischen Wert hin ab (siehe unten p. 205 ff.). Und auch die durch Leitfähigkeit nicht erklärbare Absorption ist nicht auf schmale Absorptionsstreifen beschränkt, sondern erstreckt sich oft über ausgedehnte Gebiete (siehe unten p. 210 ff.).

DRUDE[1]) hat versucht die Theorie diesen Tatsachen auf folgende Art anzupassen. Je größer g' ist, auf um so größere Gebiete erstreckt sich die Absorption und anomale Dispersion. Er nimmt nun an, daß Elektronengattungen vorhanden sind, für welche g' so bedeutende Werte hat, daß man [genau umgekehrt wie in der Optik, Gleichungen (77)] den Trägheitswiderstand, dem das Glied mit m' entspricht, gegen den Reibungswiderstand vernachlässigen kann.

Für eine solche Elektronengattung erhält man:

$$\left.\begin{aligned} n^2(1-\varkappa^2) &= 1 + \frac{4\pi(f'-a)}{(f'-a)^2 + 4\pi^2\nu^2 g'^2} \\ n^2\varkappa &= \frac{4\pi^2\nu g'}{(f'-a)^2 + 4\pi^2\nu^2 g'^2} \end{aligned}\right\} \quad (84)$$

n nimmt von $\nu = 0$ an mit wachsendem ν beständig ab, während $\varkappa$ an einer Stelle ein flaches Maximum zeigt und in einem ausgedehnten Gebiet eine merkliche Größe behält. Qualitativ stimmt das mit den Beobachtungen. Allerdings hat kürzlich MERCZYNG[4]) gezeigt, daß eine einzige stark gedämpfte Elektronengattung nicht ausreicht, um die vorliegenden Messungen quantitativ zu umfassen[5]).

---

[1]) P. DRUDE, Ann. **64**. 131. 1898.

[2]) Siehe unten p. 189 ff. 205.

[3]) Erwähnenswert zur Stütze der Theorie sind Versuche an künstlichen Resonatorensystemen, wobei es gelang, das Phänomen der anomalen Dispersion deutlich zu imitieren. Siehe CL. SCHAEFER, Berl. Ber. 1906, p. 769; ferner A. GARBASSO, Atti Ac. di Torino **28**. 1893. — A. GARBASSO und E. ASCHKINASS, Ann. **53**. 534. 1894. — E. ASCHKINASS und CL. SCHAEFER, Ann. **5**. 485. 1901. — CL. SCHAEFER und M. LANGWITZ, Ann. **20**. 355. 1906. — CL. SCHAEFER, Ann. **16**. 106. 1905.

[4]) H. MERCZYNG, Ann. **39**. 1059. 1912.

[5]) Eine rein phänomenologische Verallgemeinerung der MAXWELLschen Theorie hat U. CISOTTI, Cim. (6) **2**. 234 und 360. 1911 vorgeschlagen. — Die Absorption elektrischer Wellen in einem Gas behandelt in etwas anderer Art F. HASENÖHRL, Wien. Ber. **111**. (2a). 1230. 1902; **112**. (2a). 30. 1903.

II. Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante.

Entsprechend der großen Bedeutung, welche den Dielektrizis bei den verschiedenartigsten elektromagnetischen Vorgängen zukommt, sind die Methoden zur Bestimmung der D. K. außerordentlich mannigfach. Für die Verwendbarkeit einer besonderen Anordnung kommt in Betracht: 1. der Aggregatzustand des Dielektrikums; 2. ob die D. K. sich merklich oder nur sehr wenig von 1 unterscheidet (letzteres nur bei Gasen); 3. die Größe der Leitfähigkeit des Dielektrikums; 4. die verfügbare Substanzmenge; 5. die Schwingungszahl, für welche die D. K. zu bestimmen ist.

Wir geben im folgenden bei Besprechung der verschiedenen Anordnungen gleichzeitig einzelne experimentelle Resultate, und zwar hauptsächlich für chemisch definierte Substanzen, um den Vergleich zu ermöglichen. Wegen einer vollständigen tabellarischen Zusammenstellung aller wichtigeren Messungsergebnisse müssen wir auf Landolt-Börnsteins Physikalisch-chemische Tabellen 4. Aufl. p. 1212 ff. verweisen[1]). Arbeiten, welche zu den später zu besprechenden Fragen (Dispersion und Absorption, Abhängigkeit von der Temperatur usw.) in näherer Beziehung stehen, sind erst dort besprochen. Den Messungen an Kristallen und Gasen haben wir eigene Abschnitte dieses Kapitels gewidmet (p. 191 und 193).

Alle Methoden gehen auf drei Grundtypen zurück:

1. Kapazitätsmethoden.
2. Kraftwirkungsmethoden.
3. Wellenmethoden.

1. Kapazitätsmethoden.

Sie beruhen im wesentlichen auf dem Satz (p. 166), daß die Kapazität eines Kondensators oder die Influenzladung auf einem Leiter ε-mal größer ist in einem Medium mit der D. K. ε. Meist mißt man die Kapazität eines Versuchskondensators, wenn einmal Luft, das andere Mal das Dielektrikum das Zwischenmedium bildet. Alle Methoden der Kapazitätsvergleichung sind anwendbar, auf eine absolute Bestimmung kommt es dabei nicht an. Ältere Messungen dieser Art rühren her außer von Faraday[2]) noch von Belli[3]), Harris[4]), Rossetti[5]), Felici[6]). Boltzmann[7]) fand es vorteilhafter, nicht das ganze Dielektrikum zu ersetzen, sondern zwischen die Kondensatorplatten (Abstand d) eine Platte der Dicke a einzuschieben. Das Kapazitätsverhältnis ist dann

$$\frac{C'}{C} = \frac{d\,\varepsilon}{a + (d - a)\,\varepsilon} .$$

Statt des Plattenabstandes a kann man auch die Verschiebung δ messen, welche nötig ist, um die frühere Kapazität herzustellen. Dann ist

$$\varepsilon = \frac{d}{d - \delta}$$ [8]).

[1]) Über die älteren Resultate (bis 1902) ist auch sehr vollständig von Graetz in Winkelmanns Handbuch (2. Aufl. 1903) Bd. IV. 98 ff. referiert.
[2]) M. Faraday, Experimental researches, XI. Reihe 1252 ff. 1837. — Deutsche Ausgabe von S. Kalischer 1. 354 ff. 1891.
[3]) Belli, Corso element. de fisica 3. 239. 1858.
[4]) S. Harris, Phil. Trans. 132. 165. 1842.
[5]) Rossetti, Nouv. Cim. (2) 10. 171. 1873.
[6]) Felici, Nouv. Cim. (2) 5. 5. und 6. 73. 1871.
[7]) L. Boltzmann, Wien. Ber. (2) 66. 1. 1872; 67. 17. 1873.
[8]) F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. p. 617, 1912.

Von Vorteil ist es, die Wirkung am Meßinstrument (z. B. Quadrantelektrometer) durch die Wirkung eines Meßkondensators zu kompensieren [GIBBSON und BARCLAY[1]), HOPKINSON[2]), WILSON[3])].

Auf diesem Wege bestimmte in neuerer Zeit L. MALCLÈS[4]) die D. K. von

Benzin 2,28 Vaselinöl 1,90 Terpentinöl 2,02.

GORDON[5]) benutzt einen aus fünf Platten bestehenden Kondensator, der in gewisser Weise mit einem Induktorium als Elektrizitätsquelle und mit einem Quadrantelektrometer als 0-Instrument verbunden wird[6]). Dieselbe Anordnung benutzten auch HOPKINSON[7]), NEGREANO[8]), HASENÖHRL[9]).

WÜLLNER[10]) elektrisierte eine Metallplatte und beobachtete elektrometrisch die Potentialänderung, die eintrat, wenn er die Platte einer ebenen Oberfläche des Dielektrikums näherte.

WINKELMANN[11]) und DONLE[12]) maßen die Influenzwirkung einer durch ein andererseits geerdetes Induktorium aufgeladenen Platte auf parallele Platten in verschiedenen Abständen vor und nach dem Einschieben von Platten des festen Dielektrikums. Der erste benutzte ein Telephon (als 0-Instrument), der zweite ein Elektrodynamometer.

Auch Flüssigkeiten lassen sich nach den angegebenen Methoden untersuchen, indem man sie in planparallele Glaströge bringt; für die Glaswände muß eine Korrektion in Abzug gebracht werden [GORDON, HOPKINSON, WINKELMANN, DONLE, WÜLLNER, NEGREANO, HASENÖHRL[13])].

STANKEWITSCH[14]) bildete nach dem Muster des CHRISTIANSENschen Wärmeleitungsapparates einen Doppelkondensator, dessen beide Teile mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt wurden.

In neuester Zeit wurde die Methode des gewöhnlichen aus nur zwei Platten bestehenden Kondensators in der Physik. Techn. Reichsanstalt von GRÜNEISEN und GIEBE[15]) auf ihre Fehlerquellen untersucht. Sie fanden die Verwendung eines Dreiplattenkondensators vorteilhaft, dessen äußere Platten zur Erde abgeleitet sind, da die Korrektionen dann kleiner werden und genauer angebbar sind.

Eine zur Bestimmung der D. K. oft verwendete Art der Kapazitätsmessung ist die mit dem ballistischen Galvanometer. Entlädt man durch ein Galvanometer eine Elektrizitätsmenge in einer gegen seine Periode kurzen Zeit, so ist der Ausschlag bekanntlich der entladenen Menge proportional. Den Faktor

---

1) GIBBSON und BARCLAY, Phil. Trans. (2) **161**. 573. 1873.
2) HOPKINSON, Proc. Roy. Soc. London **26**. 298. 1877; **43**. 156. 1887; Phil. Trans. **168**. 17. 1878; **172**. 85. 1881.
3) H. A. WILSON, Proc. Roy. Soc. (A) **82**. 409. 1909.
4) L. MALCLÈS, C. R. **145**. 1326. 1907.
5) E. GORDON, Phil. Trans. **170**. 417. 1879.
6) F. KOHLRAUSCH, Lehrb. d. prakt. Physik, p. 618, 1912.
7) HOPKINSON, l. c.
8) NEGREANO, C. R. **104**. 423. 1887.
9) F. HASENÖHRL, Comm. Phys. Lab. Leiden Nr. 51, 1900. [Beibl. **24**. 119. 1900].
10) A. WÜLLNER, Ber. d. Münch. Ak. 1873; Ann. **1**. 247. 1874; **32**. 19. 1887; Exp. Physik 4. Aufl. **4**. 333. 1886.
11) A. WINKELMANN, Ann. **38**. 161. 1889; **40**. 732. 1890; siehe auch E. COHN, Ann. **46**. 135. 1892; A. WINKELMANN, ib. p. 666, 1892; E. COHN, Ann. **47**. 752. 1892; A. WINKELMANN, ib. **48**. 180. 1893. — W. NERNST, Ann. **57**. 209. 1896. — A. HEYDWEILLER, ib. p. 694, 1896.
12) W. DONLE, Ann. **40**. 307. 1890.
13) Siehe jedoch den prinzipiellen Einwand W. NERNSTs, Ann. **57**. 212. 1896.
14) B. W. STANKEWITSCH, Ann. **52**. 700. 1894.
15) E. GRÜNEISEN und E. GIEBE, Phys. Ztschr. **13**. 1097. 1912; Verh. D. Phys. Ges. **14**. 921. 1912.

braucht man nicht zu kennen, da es sich meist nur um den Vergleich von Kapazitäten handelt. Man erhält trotz der kurzen Entladungsdauer offenbar den rein statischen Wert der D. K. Selbstverständlich muß man den Kondensator so lange mit dem Galvanometer verbunden lassen, bis die Kondensatorschwingung vollständig abgeklungen ist. Dagegen muß man wegen der Rückstandsladung (siehe Rückstand) den Kontakt lösen, bevor noch ein merklicher Teil davon freigeworden ist[1]).

Quincke[2]) verwendete wohl als erster das ballistische Galvanometer zur Bestimmung der D. K. des Glases von Thermometerkugeln, erhielt aber sehr schwankende Resultate. J. Klemencic[3]) bestimmte so die D. K. von Glimmer zu 6,64, während Bouty[4]) dieselbe = 10 fand. Weiter wurde es verwendet von Bouty[5]), Beaulard[6]), Fleming und Dewar[7]) (siehe unten p. 214) u. a.

Bei der ballistischen Methode erweist es sich vorteilhaft, die Ausschläge ballistisch zu multiplizieren. Statt dessen kann man aber auch einen Dauerausschlag herstellen, indem man den Kondensator n-mal in der Sekunde lädt und durch das Galvanometer entlädt. Bewirkt dieselbe E. M. K., welche den Kondensator auflädt, bei einem Gesamtwiderstand R denselben Ausschlag, so ist die Kapazität

$$C = \frac{1}{nR} .$$

W. Siemens[8]) verwendete zu dem Zweck eine automatische Wippe, deren sich nach ihm noch Weber[9]), Schiller[10]), Silow[11]) bedienten, Thomson und Searle[12]) einen rotierenden Unterbrecher, J. J. Thomson[13]), E. Cohn und F. Heerwagen[14]), Marx[15]), Morris-Airey und Spencer[16]) mit Vorteil eine elektromagnetische Stimmgabel mit Quecksilberkontakt, wodurch eine höhere Frequenz ermöglicht wird.

Eigenartig ist ein Vorgang von Erskyne[17]). Er verglich die unbekannte Kapazität mit der eines Meßkondensators, wenn beide durch ihre Entladung die gleiche Entmagnetisierung einer Stahlnadel hervorbrachten. Seine Resultate stimmen gut mit denen anderer Beobachter.

Elsas[18]) nahm die Abgleichung zweier Kondensatoren mittelst des von ihm beschriebenen Differentialinduktors[19]) vor. Ein Telephon diente als 0-Instrument. Die gleiche Methode verwendete O. Werner[20]). Eine verwandte Methode bringt neuerdings Kalischer[21]) zur Kapazitätsvergleichung in Vorschlag. Ein Telephon spricht an, wenn durch ein Mikrophon die Primärspule eines Induktoriums er-

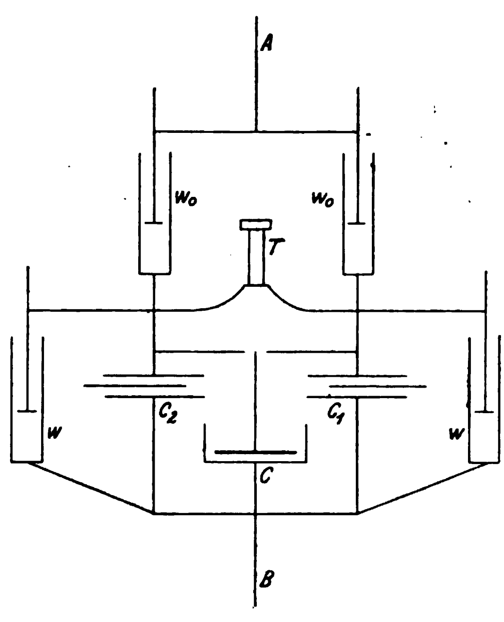
---

1) A. Zeleny, Phys. Rev. **22**. 65. 1906.
2) G. Quincke, Ann. **10**. 185. 1880; **19**. 556 und 705. 1883; **28**. 530. 1886.
3) J. Klemencic, Wien. Ber. (2) **96**. 807. 1887.
4) E. Bouty, C. R. **110**. 846. 1890.
5) E. Bouty, C. R. **114**. 533. 1892; ib. p. 1421.
6) F. Beaulard, C. R. **119**. 268. 1894; Journ. d. phys. (3) **4**. 552. 1893.
7) J. A. Fleming und J. Dewar, Proc. Roy. Soc. London **60**. 258. 1896.
8) W. Siemens, Ann. **102**. 91. 1857.
9) G. Weber, bei G. Quincke, Ann. **19**. 726. 1883.
10) N. Schiller, Ann. **152**. 555. 1874.
11) P. Silow, Ann. **156**. 389. 1885.
12) J. J. Thomson und Searle, Phil. Trans. **181**. 593. 1890; Proc. Roy. Soc. **47**. 376. 1890.
13) J. J. Thomson, Proc. Roy. Soc. London **46**. 292. 1889.
14) E. Cohn und F. Heerwagen, Ann. **43**. 354. 1891.
15) E. Marx, Ann. (4) **12**. 504. 1902.
16) H. Morris-Airey und E. D. Spencer, Manchester Soc. Febr. 16. 1904.
17) J. A. Erskyne, Ann. **66**. 269. 1898.
18) A. Elsas, Ann. **44**. 654. 1891.
19) A. Elsas, Ann. **42**. 165. 1891.
20) O. Werner, Ann. **47**. 613. 1892.
21) Kalischer, Elektrotechn. Ztschr. **26**. 680. 1905.

regt wird, dessen Sekundärspule an ihren Enden mit ungleichen Kapazitäten belastet ist. Zur D. K.-Bestimmung wurde sie bisher nicht angewendet.

P. THOMAS[1]) schaltet in einen Wechselstromkreis einen Kondensator und einen Widerstand in Serie, und vergleicht den Spannungsabfall längs beider mittelst zweier gleichgebauter Dolezalekelektrometer. Aus zwei Messungen bei verschiedener Frequenz läßt sich gleichzeitig der OHMsche Widerstand des Kondensators berechnen.

Sehr bequem ist die Kapazitätsvergleichung in der WHEATSTONEschen Brücke. Sie wurde wohl zuerst von PALAZ[2]) und von SALVIONI[3]) angewendet. Ausgedehnte Verwendung fand sie erst, seitdem NERNST[4]) die Anordnung für den besonderen Zweck in eine kompendiöse Form gebracht und die Kompensation des Leitvermögens ermöglicht hatte. In den vier Zweigen einer mit Wechselstrom (Zuleitungen A und B, Figur 126) beschickten und mit einem Telephon T ausgestatteten WHEATSTONEschen Brücke liegen: zwei gleiche elektrolytische Widerstände w_0, ferner ein Meß- und ein konstanter Hilfskondensator C_1 und C_2. Diesen sind variable Kompensationswiderstände w parallelgeschaltet. Der Versuchskondensator C wird einmal zu C_1, einmal zu C_2 parallelgeschaltet. Die zum Wiederverstummen des Telephons notwendige Verschiebung des Meßkondensators mißt die doppelte Kapazität von C (samt Zuleitungen). Der Einfluß der letzteren kann eliminiert werden, indem man zwei Eichflüssigkeiten benutzt (Luft und eine von bekannter D. K.). Merkliche Leitfähigkeit in C wird durch Regulieren der Widerstände w kompensiert (ohne diese Kompensation entsteht kein scharfes Telephonminimum, da hiefür außer der Gleichheit der Kapazitäten auch Gleichheit der Widerstände erforderlich ist).



Figur 126.

Diese Methode ist wegen ihrer Handlichkeit und Genauigkeit sehr viel verwendet worden, besonders für das Studium der Temperaturabhängigkeit der D.K. und der Beziehungen zur chemischen Konstitution (SILBERSTEIN, LINEBARGER, PHILIP, RATZ, DRUDE, LOEWE, LINDE, ABEGG, SEITZ, BÄDECKER, FERRY, WALDEN u. a.). Um eine bestimmte Schwingungszahl herauszugreifen, kann man auch ein abgestimmtes Nullinstrument, z. B. ein Vibrationsgalvanometer[5]), anwenden. Auch ein Telephon mit akustischem Kugelresonator[6]) ist vorgeschlagen worden.

[1]) P. THOMAS, Phys. Rev. **31**. 278. 1910.
[2]) PALAZ, Inaug.-Diss. Zürich 1886 [Beibl. **11**. 259. 1887].
[3]) SALVIONI, Acc. dei Lincei (3) **4**. 186. 1888 [Beibl. **12**. 483. 1888].
[4]) W. NERNST, Ztschr. f. phys. Chem. **14**. 622. 1894; siehe auch J. C. PHILIP, ib. **24**. 18. 1895; B. B. TURNER, ib. **35**. 385. 1900; K. TANGL, Ann. **23**. 559. 1907.
[5]) M. WIEN, Ann. **4**. 429. 1901.
[6]) M. WIEN, Phys. Ztschr. **13**. 1034. 1912; siehe auch HEYDWEILLER, Ann. **57**. 694. 1896; M. WIEN, Ann. **58**. 66. 1896.

STARKE[1]) hat die NERNSTsche Methode auf feste Körper ausgedehnt durch einen Kunstgriff, der prinzipiell auf alle Kapazitätsmethoden anwendbar ist. Er gleicht die D. K. eines Flüssigkeitsgemisches so lange ab, bis durch Einsenken einer Platte des festen Körpers in die Flüssigkeit die Kapazität des Kondensators nicht mehr geändert wird. Dann muß der Körper dieselbe D. K. haben wie die Flüssigkeit. v. PIRANI[2]) bestimmte auf diesem Wege die D. K. einiger Jenaer Glassorten, einiger technischer Isolatoren, ferner:

Sylvin	5,03	Schwefel	3,98
Steinsalz	6,12	Schwefel (spröde)	4,22
Gips	5,66	Schwefel (knapp unter dem Siedepunkt)	3,42
Diamant (mit metallischen Einschlüssen?)	16,47	Flüssige Luft	1,432
Selen	7,44		

Besonders sorgfältige Bestimmungen nach der NERNSTschen Methode rühren von TURNER[3]) her, der sich auch bemühte, möglichst reine Substanzen zu erhalten:

Benzol	2,288 ± 0,0008	bei 18° C
Äther	4,367 ± 0,0018	
Anilin	7,316 ± 0,013	
Orthonitrotoluol	27,71 ± 0,05	
Wasser	81,07 ± 0,19	
Nitrobenzol	36,45 ± 0,07	
Metaxylol	2,376 ± 0,001	

Die Erfahrungen TURNERS wurden von PHILIP und HAYNES[4]) bei der Bestimmung der D. K. von Phenolen und ihren Äthern in Benzol- und Metaxylollösung benuzt, wobei sich eine schon früher[5]) an anderen Flüssigkeiten geprüfte Mischregel (Aditivität von $\frac{\sqrt{\varepsilon}-1}{d}$, siehe p. 230) als annähernd gültig erwies.

Eine etwas andere Form variabler Kondensatoren (mikrometrische Variation des Plattenabstandes) benutzte VELEY[6]). Er fand folgende D. K.-Werte:

Benzol	2,27	(17°)
Tetrachlorkohlenstoff	2,049	(12,5°)
Äthylenchlorid	11,29	(17°)
Monochlorbenzol	10,95	(10,8°)

Schon lange bevor die später zu besprechende LECHER-DRUDEsche Methode (p. 187 zur direkten Bestimmung des Brechungsindex ausgearbeitet war, versuchten einzelne Forscher die Kapazitätsmessungen mit möglichst schnellen Schwingungen auszuführen, da die Vermutung nahe lag, daß das Versagen der MAXWELLschen Relation $\varepsilon = n^2_{\text{optisch}}$ in der Dispersion begründet sei. SCHILLER[7]) maß mittelst eines HELMHOLTZschen Pendelunterbrechers die Schwingungsdauer von (freilich sehr langsamen) oszillierenden Kondensatorentladungen. Sie ist cet. par. der Wurzel aus der Kapazität proportional. Dieselben Stoffe untersuchte er mit Siemenswippe und ballistischem Galvanometer. Er fand so:

[1]) H. STARKE, Ann. 60. 629. 1897; 61. 804. 1897; siehe auch K. F. LOEWE, Ann. 66. 403 und 596. 1898.
[2]) M. v. PIRANI, Diss. Berlin 1903.
[3]) B. B. TURNER, Ztschr. f. phys. Chem. 35. 385. 1900.
[4]) J. C. PHILIP und D. HAYNES, Journ. chem. Soc. 513. 998. 1905.
[5]) J. C. PHILIP, Ztschr. f. phys. Chem. 24. 18. 1897.
[6]) V. H. VELEY, Phil. Mag. 6. 11. 73. 1906.
[7]) N. SCHILLER, Ann. 152. 555. 1874.

Ladungsdauer ca.	0,0006 Sek.	0.02 Sek.
Hartgummi	2,21	2,76
Reiner Kautschuk (braun)	2,12	2,34
Vulkanisierter Kautschuk (grau)	2,69	2,94
Paraffin (durchsichtig)	1,68	1,92
Paraffin (milchweiß)	1,85	2,47
Halbweißes Glas	3,31	4,12
Weißes Spiegelglas	5,83	6,34

Doch dürfte das Anwachsen der D. K. mit der Ladungsdauer hier eher durch sogenannte Anomalien als durch wahre Dispersion begründet sein. Dieselbe Methode verwendeten noch LINDE[1]) (verflüssigte Gase), ARONS[2]) u. a.

COHN und ARONS[3]) stellten aperiodische Entladungen her (sehr großer Widerstand) und maßen die Zeit, in der die Ladung auf einen bestimmten Bruchteil herabsank.

Die Messung der Wellenlänge HERTZscher Wellen längs Drähten wurde von J. J. THOMSON[4]) zur Bestimmung der Eigenfrequenz eines Kondensators und damit seiner Kapazität und der D. K. seines Dielektrikums benutzt. Diese Methode wurde aber bald zugunsten der DRUDEschen verlassen, als deren Vorläuferin sie angesehen werden kann.

Eine von H. HERTZ angegebene Anordnung führte THWING[5]) aus und maß so zum erstenmal eine sehr große Zahl von D. K. bei einer Frequenz von der Größenordnung 10^7. Zwei Drahtvierecke werden auf Resonanz abgestimmt, dann der Versuchskondensator, der in dem einen enthalten ist, durch einen variablen Meßkondensator ersetzt und wieder Resonanz hergestellt. Ähnlich arbeiteten FERRY[6]) und NIVEN[7]). E. MARX[8]) substituierte ebenfalls durch einen Meßkondensator, bediente sich aber als Kriterium der wiederhergestellten Schwingungszahl statt der Resonanz des folgenden Umstandes: zwei parallel geschaltete Widerstände, deren einer eine bedeutende, der andere keine Selbstinduktion besitzt, lassen sich nur für eine ganz bestimmte Schwingungszahl abgleichen, und diese läßt sich dann aus Widerstand und Selbstinduktion berechnen. Die Gleichheit der Stromstärken wird mit zwei Thermoelementen und Galvanometer als 0-Instrument konstatiert. Bezüglich weiterer Details müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen.

POLLOCK und VONWILLER[9]) benutzen bei einer der LECHER-DRUDEschen ähnlichen Anordnung den Umstand, daß die Intensität der Drahtwellen, die sie mit einem RUTHERFORDschen magnetischen Detektor[10]) bestimmen, sehr von der Güte der Resonanz zwischen dem Drahtsystem und dem Erreger abhängt. Der Funkenstrecke des letzteren schalten sie einen verstellbaren Plattenkondensator parallel, dessen Dielektrikum einmal eine Platte der zu untersuchenden Substanz, das zweite Mal eine Luftplatte von solcher Dicke bildet, daß die Intensität der Wellen in dem gekoppelten Drahtsystem in beiden Fällen die gleiche ist. Dann muß auch die Schwingungszahl des Erregers, mithin die Kapazität die gleiche sein, woraus sich die D. K. der Platte berechnen läßt. Sie finden so für die

[1]) F. LINDE, Ann. **56**. 546. 1893.
[2]) L. ARONS, Ann. **53**. 95. 1894.
[3]) E. COHN und L. ARONS, Ann. **28**. 454. 1886.
[4]) J. J. THOMSON, Proc. Roy. Soc. London **46**. 292. 1889; siehe auch W. CASSIE, Proc. Roy. Soc. **48**. 357. 1889.
[5]) C. B. THWING, Ztschr. f. phys Chem. **14**. 286. 1894 (siehe unten p. 200 f.).
[6]) E. S. FERRY, Phil. Mag. (5) **44**. 404. 1897.
[7]) NIVEN, Proc. Roy. Soc. **85**. 139. 1911.
[8]) E. MARX, Ann. (4) **12**. 491. 1903.
[9]) J. A. POLLOCK und O. U. VONWILLER, Phil. Mag. (6) **3**. 586. 1902.
[10]) E. RUTHERFORD, Phil. Trans. **189**. 8. 1897.

D. K. einer Glasplatte 7,87 bei $\nu = 2 \cdot 10^7$, während sich mit dem absoluten Elektrometer 7,79 bei 50 Wechseln pro Sekunde ergab. Nach derselben Methode fanden VONWILLER und MASON[1]) $\varepsilon = 6,14$ für reines Selen bei 23,6° C und einer Frequenz $2,4 \cdot 10^7$, und $\varepsilon = 6,13$ bei 16° C und 50 Wechseln pro Sekunde.

Schließlich läßt auch die Brückenanordnung die Verwendung sehr schneller Schwingungen zu[2]). In den vier Brückenzweigen liegen vier Kondensatoren, zwei nahe gleiche, dann ein Meß- und der Versuchskondensator. An Stelle des Telephons tritt als 0-Instrument oder „Detektor" eine kleine Funkenstrecke.

Statt der Funkenstrecke verwenden NERNST und v. LERCH[3]) mit Vorteil den SCHLOEMILCHschen[4]) elektrolytischen Detektor mit Telephon. Sie bestimmten so die folgenden D. K. bei 18° C:

	NERNST und v. LERCH	DRUDE[5])	TURNER[6])
Chloroform	5,1	4,95	5,2
Äthyläther	4,37	4,36	4,37
Äthylalkohol	25,9	—	26,8
Wasser	81,7	81,7	81,1

SCHEER[7]) gelang es, die Funkenstrecke durch einen empfindlichen Kohärer aus weichem Eisenfeilicht zu ersetzen. In der Brücke liegen einerseits ein Solenoid, anderseits — parallel zu ihm — ein Leitungszweig, der den Kohärer, ein Spiegelgalvanometer und ein Element enthält, so daß der Stromkreis des Elements durch das Solenoid geschlossen ist. Das Verschwinden der Schwingungen in der Brücke zeigt sich durch vollkommene Galvanometerruhe an.

2. Kraftwirkungsmethoden.

Dieselben zerfallen in zwei Gruppen. Bei der ersten werden die Kräfte auf Leiter gemessen, die nach p. 166 von der D. K. des Zwischenmediums abhängen. Bei der zweiten handelt es sich um die Kräfte, welche ein Stück des Dielektrikums in einem elektrischen Feld infolge der darauf influenzierten Polarisationsladungen angreifen. Das erste Prinzip wurde in der Regel so verwirklicht, daß man in eine der üblichen Elektrometertypen statt Luft das zu untersuchende Material als Zwischenmedium einführte. Bei vollständiger Ausfüllung wird hiedurch die Voltempfindlichkeit auf das ε-fache gesteigert und wenn man die Spannung mit einem zweiten Elektrometer oder sonstwie mißt, kann man ε berechnen.

SILOW[8]) und nach seinem Vorgang COHN und ARONS[9]), TERESCHIN[10]), TOMASZEWSKI[11]), PÉROT[12]), HEERWAGEN[13]), LANDOLT und JAHN[14]), FRANKE[15]), SMALE[16]), PALMER[17]) verwendeten zu dem Zweck das Quadrantelektrometer.

1) O. U. VONWILLER und W. H. MASON, Proc. Roy. Soc. (A) **79**. 175. 1907.
2) W. NERNST, Ann. **60**. 600. 1897.
3) W. NERNST und F. v. LERCH, Gött. Nachr. 1904, Heft 2, p. 167; Ann. (4) **15**. 836. 1904.
4) W. SCHLOEMILCH, Elektrot. Ztschr. 1903, Heft 47.
5) P. DRUDE, Ztschr. f. phys. Chem. **23**. 267. 1897.
6) D. A. TURNER, Ztschr. f. phys. Chem. **35**. 385. 1900.
7) W. SCHEER, Diss. Greifswald 1904 [Beibl. **29**. 102. 1905].
8) P. SILOW, Ann. **156**. 389. 1875.
9) E. COHN und L. ARONS, Ann. **33**. 13. 1888; siehe auch M. GOUY, C. R. **106**. 540 und 930. 1888.
10) S. TERESCHIN, Ann. **36**. 792. 1889.
11) F. TOMASZEWSKY, Ann. **33**. 33. 1888.
12) A. PÉROT, Journ. de Phys. (2) **10**. 149. 1891.
13) F. HEERWAGEN, Ann. **48**. 35. 1892.
14) H. LANDOLT und H. JAHN, Ztschr. f. phys. Chem. **10**. 282. 1892.
15) FRANKE, Ann. **50**. 163. 1893.
16) J. F. SMALE, Ann. **57**. 215. 1896; **60**. 627. 1897.
17) A. DE FOREST PALMER jr., Phys. Rev. **14**. 38. 1902; **16**. 267. 1903.

Von Vorteil ist die Verwendung eines zweiten ganz gleich gebauten Elektrometers zur Spannungsmessung oder auch eines Doppel-(Differenzial-)elektrometers (z. B. PÉROT); ferner die Anwendung von Wechselstrom, um die galvanische Polarisation zu vermeiden (so SMALE, bei dem jedoch die Elektrometer eine etwas abweichende Gestalt hatten) [1]).

ROSA [2]) maß die Drehungen eines aufgehängten Leiters in der Nähe eines festen, wenn sie sich in verschiedenen Flüssigkeiten befanden.

QUINCKE [3]), POLLOCK und VONWILLER [4]), VONWILLER und MASON [5]) bestimmten mit der Wage die Kraft auf die bewegliche Platte des absoluten Schutzringelektrometers (siehe dort) vor und nach dem Einschieben einer Platte des Dielektrikums von bekannter Dicke. CARDANI [6]) benutzte ein von ihm angegebenes, etwas abgeändertes absolutes Elektrometer (siehe dort).

FLOQUET [7]) brachte zwischen die beiden konaxialen Zylinder des absoluten Elektrometers von BICHAT und BLONDLOT [8]) einen Paraffinzylinder und bestimmte mit der Wage die Kraft in Richtung der Zylinderachse auf den Paraffinzylinder, dann auf den beweglichen Metallzylinder bei Anwesenheit und bei Abwesenheit des Paraffinzylinders. Er berechnete hieraus für konstantes und für Wechselpotential (Frequenz 50) übereinstimmende Werte, im Mittel $\varepsilon = 2{,}295$. Eine Wellenmethode [9]) ($\lambda = 36 - 100$ cm) gab im Mittel $\varepsilon = 2{,}281$.

LEFÈVRE [10]) brachte in die Drehwage zwischen die beiden Kugeln eine Platte des Dielektrikums und berechnete ε aus der hierdurch veränderten Anziehung der Kugeln.

Das zweite Prinzip (Kräfte auf Dielektrika) wurde zuerst von MATTEUCI [11]) verwendet. Er bestimmte die Schwingungsdauer dielektrischer Zylinder unter dem influenzierenden Einfluß einer geladenen Konduktorkugel.

BOLTZMANN [12]) arbeitete als erster eine genaue Methode aus. Er verglich die Ablenkung einer kleinen, beweglich aufgehängten dielektrischen Kugel mit der einer gleich großen, gleich schweren mit Stanniol überzogenen in dem gleichen (inhomogenen) Feld. Die Theorie liefert für das Verhältnis der Kräfte (Ablenkungen)

$$\frac{A'}{A} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} .$$

Die Ladung der Standkugel mußte dabei sehr rasch gewechselt werden (64 mal pro Sek.), da die Ablenkungen mit der Zeit anwuchsen (Leitung und „Anomalie"). BOLTZMANN selbst und ROMICH und NOWAK [13]) wendeten diese Methode hauptsächlich auf Kristalle an, wo sie den Vorteil geringen Materialbedarfs bietet.

[1]) Gegen die Elektrometermethode sind von NERNST (Ann. **57**. 211. 1896) auf Grund von Kontrollversuchen Einwände erhoben worden.
[2]) E. ROSA, Phil. Mag. **5**. 31 und 188. 1892; **34**. 344. 1892; Phys. Rev. **1**. 233. 1892; **2**. 600. 1892.
[3]) QUINCKE, Ann. **28**. 530. 1886.
[4]) J. A. POLLOCK und O. U. VONWILLER, Phil. Mag. (6) **3**. 586. 1902.
[5]) O. U. VONWILLER und W. H. MASON, Proc. Roy. Soc. (A) **79**. 175. 1907.
[6]) P. CARDANI, Rend. Lincei (15) **1**. 48 und 91. 1892.
[7]) P. FLOQUET, C. R. **151**. 545. 1910.
[8]) E. BICHAT und R. BLONDLOT, Journ. de phys. (2) **5**. 325 und 437. 1886; Arch. sc. phys. et nat. (3) **28**. 40. 1892; Physikalische Revue **2**. 360. 1892.
[9]) M. GUTTON, C. R. **80**. 1119. 1900.
[10]) J. LEFÈVRE, C. R. **113**. 688. 1891; **114**. 834. 1892.
[11]) C. MATTEUCI, Ann. chim. phys. (3) **27**. 133. 1849; C. R. **48**. 780. 1859; siehe auch E. ROOT, Pogg. Ann. **158**. 31. 1876.
[12]) L. BOLTZMANN, Wien. Ber. (2) **68**. 81. 1873; **70**. 307. 1874; Ann. **151**. 482. 1874; **153**. 525. 1874.
[13]) ROMICH und NOWAK, Wien. Ber. **70**. (2) 380. 1874.



GRAETZ und FOMM[1]) fanden eine neue Methode zur Bestimmung der D. K., indem sie die Drehungen von Scheiben und Stäben aus der dielektrischen Substanz in einem homogenen Wechselfeld von 100 (RUHMKORFF) bis ca. 10^6—10^7 Schwingungen pro Sekunde maßen. Sie fanden für

Schwefel (frisch)	4,31	Paraffin	2,20
Schwefel (alt)	3,798	Wasser	73,54

unabhängig von der Wechselzahl. Weitere Resultate siehe Abschnitt III.

Nach derselben Methode arbeiteten LOMBARDI[2]) und FELLINGER[3]) (siehe Kristalle).

F. BEAULARD[4]) entwickelt eingehend die Theorie der Kraftwirkung auf Ellipsoide und wendet die Methode auf Flüssigkeiten in dünnwandigen ellipsoidischen Glasgefäßen an. Seine Resultate weichen sehr von denen anderer Forscher ab (siehe unten p. 209 und p. 211).

Der MATTEUCIsche Weg, die Schwingungsdauer mit und ohne Feld zu bestimmen, wurde wieder aufgenommen von THORNTON[5]) (Zylinder und Ellipsoide, 80—85 Wechsel pro Sekunde). Seine Resultate stimmen gut mit älteren Bestimmungen und sind folgende:

Geschmolzener Quarz	3,78	Chattertonmasse	3.98
Flintglas $d = 4,65$	10,64	Ebonit	2,79
„ $d = 4,12$	8,52	Bernstein	2,80
„ $d = 3,30$	6,98	Elfenbein	6,90
Paraffin	2,826	Kanadabalsam	2,72
Bienenwachs	4,75	Kolophonium	3,09
Schellack	2,49	Kautschuk	3,08
Siegellack	4,56	Schwefel	4,03
„	5,2	Olivenöl	3,16
Guttapercha	4,43	Schweres Paraffinöl ($d = 0,885$)	2,55
		Wasser	∞

TROUTON und LILLY[6]) beobachteten die Ablenkung einer dielektrischen Elektrometernadel, die zwischen die Platten eines horizontalen Kondensators hineingezogen wurde. Resultate hat die Methode noch nicht geliefert.

J. BILLITZER[7]) bestimmte die D. K. sehr kleiner Substanzmengen, indem er mikroskopisch die Kraftwirkung eines elektrischen Feldes auf Fäden oder Kügelchen beobachtete, die sich in einem Gemisch wechselnder Zusammensetzung von Aceton ($\varepsilon = 1,85$) und Hexan ($\varepsilon = 20,44$) befanden. Die Wirkung verschwindet bzw. wechselt das Zeichen, wenn die D. K. gleich werden.

FORTIN[8]) berechnete die D. K. des Petroleums aus der Änderung der kapillaren Steighöhe zwischen den Platten eines Kondensators, wenn zwischen denselben ein Wechselfeld von 42 Perioden pro Sekunde und bis zu 20000 V/cm hergestellt wurde. Die Steighöhenänderung betrug bis zu $2\,^1/_2$ mm. Die Theorie ergibt dafür:

$$\Delta h = \frac{\varepsilon - 1}{8\pi d g} E^2 \quad ,$$

[1]) L. GRAETZ und L. FOMM, Ann. **53**. 85. 1894; **54**. 626. 1895; Münchener Ber. **24**. 184. 1894.

[2]) L LOMBARDI, Nouv. Cim. (4) **2**. 203. 1896.

[3]) R. FELLINGER, Ann. **7**. 333. 1902.

[4]) F. BEAULARD, C R. **141**. 656. 1905; Journ. de phys. (4) **5**. 165. 1906; C. R. **146**. 960. 1908; **151**. 55. 1910. — F. BEAULARD und L. MAURY, Journ. de Phys. (4) **9**. 39. 1910.

[5]) W. M. THORNTON, Proc. Roy. Soc. (A) **82**. 422. 1909; Phil. Mag. (6) **19**. 390. 1910.

[6]) F. T. TROUTON und W. E. LILLY, Phil. Mag. (5) **33**. 529. 1892.

[7]) J. BILLITZER, Wien. Ber. **111** (2a). 814. 1902.

[8]) Ch. FORTIN, C. R. **140**. 576. 1905; siehe auch M. PELLAT, C. R. **123**. 691. 1896.

worin d die Dichte, g die Schwerebeschleunigung, E die effektive Feldstärke bedeutet. Die Kapillartension selbst ändert sich durch das Feld nicht. Für Petroleum ergab sich $\varepsilon = 2{,}08$.

QUINCKE[1]) maß manometrisch die Druckänderung in einer Luftblase, welche sich in dem flüssigen Dielektrikum zwischen den geladenen Kondensatorplatten befand. Die Resultate für die D. K. stimmen gut mit den nach anderen Methoden erhaltenen. Dieselbe Methode verwendete noch CLARK[2]).

COEHN und RAYDT[3]) fanden, daß bei der elektrischen Endosmose (siehe dort) die Aufladung der Flüssigkeit gegen die Gefäßwand der Differenz ihrer D. K. proportional ist. Die Aufladung wurde ermittelt aus der durch elektrische Überführung erhaltenen Steighöhe. Der Körper mit höherer D. K. lädt sich positiv. Die unter Annahme der exakten Gültigkeit des Ladungsgesetzes berechneten Werte von ε sind bei einer größeren Anzahl von Flüssigkeiten mit anderen Bestimmungen in gutem Einklang.

3. Wellenmethoden.

Die in diesem Abschnitt besprochenen Methoden (mit Ausnahme der sogenannten zweiten DRUDEschen) unterscheiden sich prinzipiell von den früheren. Denn es wird bei ihnen nicht direkt ε, sondern n bestimmt (z. B. direkt das Verhältnis $\frac{\text{Wellenlänge in Luft}}{\text{Wellenlänge im Dielektrikum}}\Big)$ und wir sahen oben (p. 168f. und 174), daß die MAXWELLsche Relation $\varepsilon = n^2$ zwar für dieselbe Schwingungszahl in Strenge gilt bei nicht absorbierenden Körpern, daß dagegen bei absorbierenden Körpern

$$\varepsilon = n^2(1 - \varkappa^2) \quad ,$$

wo $\varkappa$ der Absorptionsindex. In vielen Fällen ist $\varkappa$ zwar sehr klein, doch erreicht es zuweilen auch bedeutende Werte (siehe Abschnitt III). Eine Umrechnung vorzunehmen ist aber entweder unmöglich oder empfiehlt sich nicht wegen mangelnder oder ungenügender Kenntnis von $\varkappa$. Jedenfalls ist prinzipiell immer zwischen ε und n^2 zu unterscheiden, eine Unterscheidung, die zuweilen in der älteren Literatur nicht genügend berücksichtigt worden ist.

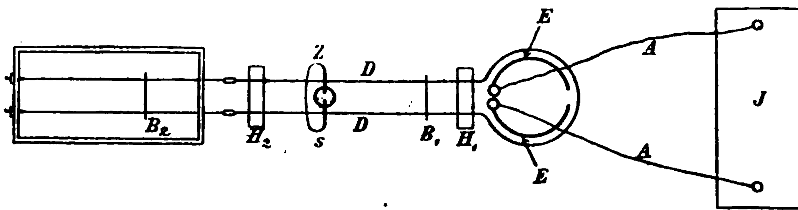
Außer der direkten Bestimmung des Wellenlängenverhältnisses (LECHER-DRUDEsche Methode) kommt zweitens noch in Betracht die Nachbildung optischer Versuche mit elektrischen Wellen (Prismenmethode von ELLINGER, Reflexionsmethode von COLE, Interferenzmethode von KOSSONOGOW).

Die Methoden der ersten Art beruhen auf den von LECHER[4]) entdeckten und studierten Resonanzerscheinungen an dem nach ihm benannten Paralleldrahtsystem. Nachdem schon J. J. THOMSON[5]) und WAITZ[6]) Versuche über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen längs Drähten, die in verschiedene Dielektrika eingebettet sind, angestellt hatten, wurde die Verwendung der Lecherdrähte zu diesem Zweck ausgebildet von RUBENS[7]), ARONS[8]), COHN[9]), ZEEMANN[9]), BLONDLOT[10]) und MAZOTTO[11]) und sehr eingehend studiert von DRUDE[12]), wobei

[1]) G. QUINCKE, Ann. **19**. 705. 1883.
[2]) CLARK, Phys. Rev. **6**. 120. 1898.
[3]) A. COEHN und U. RAYDT, Gött. Nachr. 1909, p. 263; Ann. (4) **30**. 777. 1909.
[4]) E. LECHER, Ann. **41**. 850. 1890.
[5]) J. J. THOMSON, Phil. Mag. (5) **30**. 129. 1890.
[6]) K. WAITZ, Ann. **41**. 494. 1890; **44**. 527. 1891.
[7]) H. RUBENS, Ann. **42**. 153. 1891.
[8]) L. ARONS und H. RUBENS, Ann. **42**. 581. 1891; **44**. 206. 1891; **45**. 381. 1892
[9]) E. COHN, Ann. **45**. 370. 1892; E. COHN und P. ZEEMANN, Ann. **57**. 15. 1896.
[10]) R. BLONDLOT, C. R. **119**. 595 1894.
[11]) D. MAZOTTO, Rend. Acc. Lincei (5) **4**. I. 240. 1895; Nouv. Cim. (4) **1**. 308. 1895.
[12]) P. DRUDE, Ann. **55**. 633. 1895; **58**. 1. 1896; **59**. 17. 1896; **61**. 466. 1897.

sich schließlich folgende zwei Anordnungen als brauchbar und bequem herausstellten [1]).

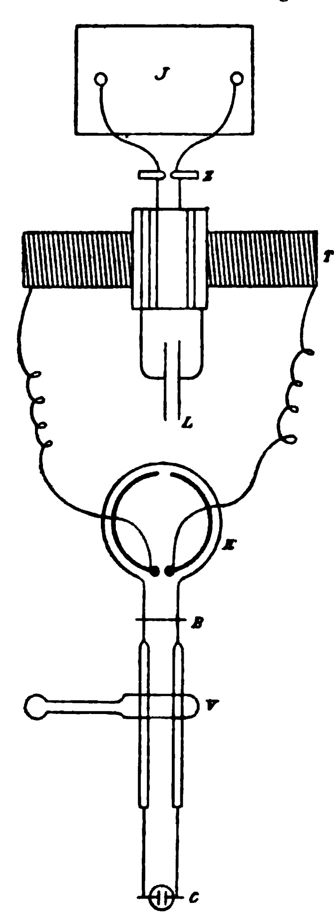
Die sogenannte erste DRUDEsche Anordnung zeigt Figur 127. *EE* ist ein BLONDLOTscher Erreger, der von einem Induktorium (Zuleitungsfunkenstrecken!) oder besser [2]) von einem Teslatransformator gespeist wird. Er ist umgeben von



Figur 127.

einem 1 mm dicken, kreisförmig gebogenen Kupferdraht, von welchem die Lecherdrähte *DD* (1—2 cm Abstand) ausgehen. B_1 ist eine Drahtbrücke, H_1, H_2 Ebonithalter. Der Erreger liegt in Petroleum. Links von H_2 kann mittels der angedeuteten Klemmschräubchen entweder der in der Figur gezeichnete Flüssigkeitstrog, in den hinein die Drähte sich fortsetzen, oder eine etwa 2 m lange Fortsetzung der Luftdoppelleitung angelegt werden. B_2 ist eine zweite entweder in der Flüssigkeit oder in Luft verschiebbare Drahtbrücke. Es bilden sich nun stehende Wellen längs des Drahtsystems, welche nahe B_1 und B_2 Spannungsknoten haben. Maximale Erregung des Sekundärsystems (zwischen B_1 und B_2) und daher maximales Aufleuchten der Zehnderröhre *Z*, die nahe einem Spannungsbauch liegt, tritt ein, wenn das Sekundärsystem mit dem Primärsystem (rechts von B_1) in Resonanz steht. Dies wird durch Verschieben von B_2 erreicht. Zwei Resonanzlagen von B_2 unterscheiden sich um $\frac{1}{2}\lambda$ bzw. um $\frac{1}{2}\lambda'$ (in der Flüssigkeit). Die Flüssigkeitsgrenze muß sehr nahe mit einem vorher in Luft ermittelten Spannungsknoten zusammenfallen.

Die zweite DRUDEsche Anordnung ist in Verbindung mit einem Teslatransformator in Figur 128 gezeichnet. Es bleibt die erste Brücke *B* und die Geißlerröhre *V*. Außerdem befindet sich nur noch am Ende der hier posaunenartig ausziehbaren Paralleldrähte ein kleiner mit Luft oder Flüssigkeit be-



Figur 128.

nat. Gr.

Figur 129.

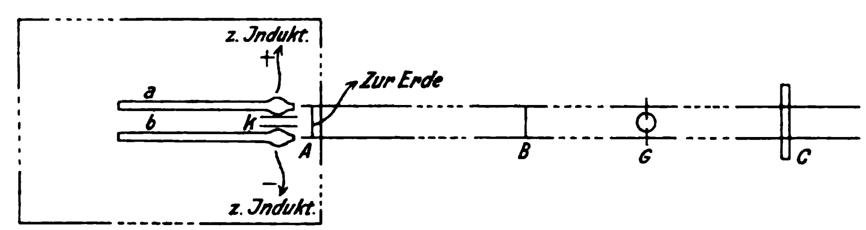
[1]) P. DRUDE, Ztschr. f. phys. Chem. 23. 267. 1897.

[2]) P. DRUDE, Ann. 8. 336. 1902; Ztschr. f. phys. Chem. 40. 635. 1902.

schickter Kondensator C (wie Figur 129). Von der Kapazität, also der D. K. in C hängt die Länge der Drähte ab, bei der V maximal aufleuchtet. Am besten ist empirische Eichung mit einer Reihe bekannter Eichflüssigkeiten. — In dieser Form ist die Methode der von THWING nahe verwandt (siehe oben p. 183). Der Unterschied besteht wesentlich darin, daß bei THWING die Resonanz durch Änderung der Kapazität, hier durch Änderung der Selbstinduktion hergestellt wird. Sie liefert wie jene direkt den Wert von ε, nicht den von n (oder n^2) wie die erste, und gehört strenge genommen zu den Kapazitätsmethoden. Wir führen sie nur deshalb an dieser Stelle an, weil sie mit fast demselben Instrumentarium bewerkstelligt wird und bei denselben Schwingungszahlen zu arbeiten gestattet wie die erste.

Diese beiden DRUDEschen Anordnungen wurden insbesondere zu Dispersionsmessungen vielfach verwendet[1]) und erfuhren noch mancherlei Verbesserungen.

So bringt SCHAEFER[2]) an dem Erreger und dem Primärsystem einen gemeinsamen Posaunenauszug an, um die Wellenlänge variieren zu können, ohne die Resonanz zwischen beiden und damit die Intensität der Schwingungen im Primärsystem zu verringern.



Figur 130.

Den von STARKE[3]) bei der Nernstmethode verwendeten Kunstgriff (siehe oben p. 182), feste Körper durch Einsenken in ein Flüssigkeitsgemisch von gleicher D. K. zu bestimmen, übertrugen LÖWE[4]) und W. SCHMIDT[5]) auf die zweite DRUDEsche Anordnung. Der letztere fand dabei die Verwendung von aus Kristallen hergestellten Pulvern vorteilhaft, in Fällen, wo die D. K. in einer Richtung so groß war, daß keine passende Eichflüssigkeit aufgetrieben werden konnte.

Die Genauigkeit der DRUDEschen Methode wurde bedeutend gesteigert von COLLEY[6]). Seine experimentell und theoretisch gründlich durchgearbeitete Anordnung bietet wesentliche Vorzüge. Infolge der viel geringeren Dämpfung ist die Wellenlänge weit genauer definiert und während der Versuchsdauer absolut konstant, da sie von der Eigenperiode des Erregers in weiten Grenzen unabhängig ist. Sie hängt nur von der des Primärsystems ab und läßt sich durch einen Handgriff bequem und schnell variieren. Diese Vorteile erreicht er wesentlich dadurch, daß er den Erreger nicht induktiv, wie DRUDE, sondern direkt mit dem Primärsystem koppelt. Derselbe besteht aus drei Teilen (Figur 130), den dicken Kupferdrähten a und b, welche direkt von einem Induktorium (unter Zwischenschaltung von zwei Funkenstrecken) gespeist sind, dann der Brücke A, auf welche

[1]) Viele Neubestimmungen an organischen Lösungsmitteln bei P. WALDEN, Ztschr. f. phys. Chem. **46**. 103. 1903; **54**. 129 1906; **70**. 569. 1910; Bull. Petersbourg p. 305. 1912.

[2]) CL. SCHAEFER, Berl. Ber. 1906. p. 769.

[3]) H. STARKE, Ann. **60**. 629. 1897.

[4]) K. F. LÖWE, Ann. **66**. 403 und 596. 1898.

[5]) W. SCHMIDT, Ann. **9**. 919. 1902; **11**. 114. 1903 (Resultate siehe unter „Kristalle"); siehe auch F. A. SCHULZE, Ann. (4) **14**. 388. 1904.

[6]) A. R. COLLEY, Journ. d. russ. phys. Ges. (phys. Teil) **38**. 431. 1906; **39**. 210. 1907; **40**. 121. 228. 245. 269. 1908; Phys. Ztschr. **10**. 329. 471. 657. 1909; **11**. 324. 1910.

von a und b gleichzeitig Funken überspringen. Um die Gleichzeitigkeit zu erreichen, sind die Drähte a und b durch die angelöteten Kondensatorplatten K gekoppelt. Die Brücke A ist in der Mitte geerdet, von ihren Enden führen die Lecherdrähte durch zwei Öffnungen des mit Petroleum gefüllten Troges, in welchem der Vibrator liegt, hinaus in die Luft. Sie sind in einiger Entfernung durch eine zweite Brücke B verbunden. Die Eigenschwingungen des Drahtvierecks zwischen A und B (Primärsystem) bestimmen die Wellenlänge der entstehenden Schwingung. Sie läßt sich durch Verschieben von B regulieren. Die Bestimmung von λ und λ' geschieht durch Verschieben einer dritten Brücke C in der Luft bzw. in der Flüssigkeit bis zum maximalen Aufleuchten des Geißlerrohres G, welches die Resonanz des Sekundärsystems (zwischen B und C) mit dem Primärsystem anzeigt. — Als noch vorteilhafter hat sich eine zweite Anordnung erwiesen, bei der das Primärsystem auf der anderen Seite von A ganz in Petroleum liegt. a und b müssen dann 25—30° aus der Ebene der Drähte herausgedreht werden. Resultate siehe unter „Dispersion".

Die theoretische Voraussetzung dafür, daß die Wellenlänge im Dielektrikum genau im Verhältnis $n:1$ verkleinert wird, ist unendliche Ausdehnung desselben; praktisch genügen schon verhältnismäßig dünne Hüllen[1]. HARMS[2] hat für einen Draht und dielektrische Hüllen verschiedener Dicke die Rechnung durchgeführt und WEISS[3] fand seine Resultate bestätigt, indem er die Lecherdrähte der DRUDEschen Anordnung, jeden einzeln, mit einer zylindrischen Flüssigkeitshülle umgab. Statt der Drahtbrücken verwendeten COLLEY und WEISS Schirme von größerer Ausdehnung, da hiedurch die Wellen vollständiger reflektiert und die Störungen an den freien Drahtenden vermieden werden.

In diesem Zusammenhang sei bemerkt, daß auch die Wellen längs dielektrischen Drähten von HONDROS und DEBYE[4] theoretisch untersucht wurden. Eine experimentelle Prüfung steht aus.

ARNDT[5] verwendete zur Erzeugung der Schwingungen den Poulsenbogen, wodurch er ebenfalls den Vorteil sehr reiner und schwach gedämpfter Schwingungen erzielte.

Der DRUDEschen Methode verwandt ist eine von BECKER[6] und KIESSLING[7] verwendete. Nach dem Muster V. LANGS[8] bilden sie den QUINCKEschen akustischen Interferenzversuch mit elektrischen Wellen nach.

Während es sich bei den bisher erwähnten Anordnungen stets um die Wellen längs Leitersystemen handelte, wurden von anderen Forschern mit freien elektromagnetischen Wellen optische Methoden nachgebildet.

Hierher gehört zunächst die Prismenmethode von ELLINGER[9], LEBEDEW[10] und LAMPA[11]. Der letztere führte auf diesem Weg Messungen mit den kürzesten bisher erreichten Wellenlängen durch. Doch sind gegen die Prismenmethode von W. R. BLAIR[12] Einwände erhoben worden.

COLE[13] und MERCZYNG[14] maßen die Intensität der reflektierten Wellen bei

---

[1] P. DRUDE, Ztschr. f. phys. Chem. **23**. 278. 1897.
[2] F. HARMS, Ann. **23**. 44. 1907.
[3] H. WEISS, Ann. (4) **28**. 651. 1909.
[4] D. HONDROS und P. DEBYE, Ann. (4) **32**. 465. 1910.
[5] S. ARNDT, Diss. Leipzig 1910. [Beibl. **35**. 553. 1911.]
[6] A. BECKER, Ann. **8**. 22. 1902.
[7] K. KISSLING, Diss. Greifswald 1902.
[8] V. v. LANG, Ann. **57**. 430. 1896.
[9] H. ELLINGER, Ann. **46**. 511. 1892; **48**. 108. 1893.
[10] P. LEBEDEW, Ann. **56**. 1. 1895.
[11] A. LAMPA, Ann. **61**. 79. 1897.
[12] W. R. BLAIR, Amer. Phys. Soc. 19. April 1907. [Phys. Rev. **24**. 581. 1907] siehe p. 209.
[13] A. D. COLE, Ann. **57**. 290. 1896.
[14] H. MERCZYNG, Ann. (4) **33**. 1. 1910; C. R. **149**. 981. 1909.

verschiedenen Einfallswinkeln. Sie konnten die Gültigkeit der FRESNELschen Formeln bestätigen und den elektrischen Brechungsindex der reflektierenden Fläche daraus berechnen.

J. KOSSONOGOW[1]) brachte in die Brennlinien zweier einander zugewendeter parabolischer Zylinderspiegel, welche mit Stanniolstreifen beklebt sind, so daß sie eine Wellenlänge selektiv reflektieren, einen RIGHIschen Erreger und einen Kohärer als Empfänger. Die beiden Hälften des Sendespiegels wurden mit verschieden hohen Flüssigkeitsschichten abgedeckt. Bei bestimmten Höhenunterschieden zeigt sich ein Minimum der Kohärererregung infolge der Interferenz des rechten und linken Wellenzuges. Hieraus läßt sich die Wellenlänge in der Flüssigkeit berechnen.

BLAIR[2]) untersuchte mit einem dem MICHELSONschen Interferometer nachgebildeten Apparat die Phasenverschiebung der Wellen eines Hochfrequenzkreises beim Durchgang durch dünne Schichten eines Dielektrikums. Aus seinen Versuchen ergibt sich der elektrische Brechungsindex des Wassers für $\nu = 1{,}5 \cdot 10^9$ zu 8,92 in guter Übereinstimmung mit den Resultaten anderer Beobachter.

4. Messungen an Gasen.

Die D. K. der Gase sind so wenig von der des leeren Raumes ($\varepsilon = 1$) verschieden, daß nur hochempfindliche 0-Methoden den Unterschied erkennen und messen lassen. FARADAY und andere Forscher bemühten sich vergebens, einen Unterschied im dielektrischen Verhalten verschiedener Gase zu entdecken[3]). Andererseits kommt bei den Gasen die ausgezeichnete Isolation und der Mangel jeder Spur von Rückstand[4]) zustatten.

BOLTZMANN[5]) gelangte als erster so zum Ziel, daß er nur die Differenz der Ladungen, welche beim Wechsel des Gases im Kondensator auftritt, auf ein hochempfindliches Elektrometer einwirken ließ. Er fand $\varepsilon - 1$ dem Druck proportional. Seine Resultate für Normaldruck sind unten in der Tabelle angeführt. Die MAXWELLsche Relation zeigt sich ziemlich gut erfüllt.

Weitere Versuche von AYRTON und PERRY[6]), welche zwei Kondensatoren gleichzeitig auf das Elektrometer wirken ließen, sind sicher in der Größenordnung von $\varepsilon - 1$ unrichtig, so daß wir sie übergehen.

Bestätigt und erweitert wurden die BOLTZMANNschen Resultate durch KLEMENCIC, der die Methode der rasch wiederholten Entladung durch ein Galvanometer anwendete. Für Dämpfe gilt nach ihm das MAXWELLsche Gesetz nicht.

LEBEDEW[7]) arbeitete wieder nach dem Vorbild HOPKINSONS[8]) mit Kompensation der Ladungen am Elektrometer. Er bezieht sich auf den Wert 1,00059 von BOLTZMANN und KLEMENCIC für Luft von 0^0 und wendet zur Reduktion bis 126^0 das Dichtegesetz für $\varepsilon - 1$ an.

An Dämpfen fand allerdings BÄDECKER[9]), daß die Proportionalität von $\varepsilon - 1$ mit der Dichte bei Temperaturänderungen durchaus nicht mehr gilt.

---

1) J. KOSSONOGOW, Phys. Ztschr. **3**. 207. 1902; siehe auch H. RUBENS, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unterr. 1897.

2) WM. R. BLAIR, Proc. of the Am. Phys. Soc. 1. Dez. 1906; 19. April 1907; Bull. Mount. Weather Obs. **1**. 65. 161. 1908.

3) Siehe hierüber E. BOUTY, C. R. **129**. 204. 1899; **131**. 443. 1900; Rapp. du Congr. intern. de Phys. **2**. 341. 1900 (Paris).

4) Die gegenteiligen Resultate von J. TOWBRIDGE und W. C. SABINE [Phil. Mag. (5) **30**. 323. 1890; Phys. Rev. **1**. 183. 1892. — J. TOWBRIDGE, Rep. Brit. Ass. Leeds 781. 1890] dürften wohl anders zu deuten sein.

5) L. BOLTZMANN, Wien. Ber. **69**. 795. 1874; Ann. **155**. 407. 1873.

6) W. E. AYRTON und PERRY, Asiatic Soc. of Japan, 18. April 1877; siehe GORDON, Electricity **1**. 130. 1879.

7) P. LEBEDEW, Ann. **44**. 288. 1891.

8) HOPKINSON, Proc. Roy. Soc. **43**. 156. 1887.

9) K. BÄDECKER, Ztschr. f. phys. Chem. **36**. 305. 1901.

Er erhielt nach der NERNSTschen Methode[1]) für die Temperaturabhängigkeit von $\varepsilon - 1 = k$ folgende empirische Formeln:

Schwefelkohlenstoff . .	$k = \frac{0{,}00328}{1 + 0{,}00366\, t}$
Schwefeldioxyd	$k = 9{,}93 \cdot 10^{-3}[1 - 6{,}28 \cdot 10^{-3}\, t + 1{,}87 \cdot 10^{-5}\, t^2]$
Ammoniak	$k = 7{,}18 \cdot 10^{-3}[1 - 7{,}60 \cdot 10^{-3}(t - 20) + 3{,}61 \cdot 10^{-5}(t - 20)^2]$
Wasserdampf	$k = 7{,}05 \cdot 10^{-3}[1 - 0{,}02\,(t - 145)]$
Chlorwasserstoff . . .	$k = 0{,}0026$ (bei ca. 100°)
Methylalkohol	$k = 6{,}00 \cdot 10^{-3}[1 - 7{,}75 \cdot 10^{-3}(t - 110) + 5{,}3 \cdot 10^{-5}(t - 110)^2]$
Äthylalkohol	$k = 6{,}47 \cdot 10^{-3}[1 - 8{,}47 \cdot 10^{-3}(t - 110) + 7{,}38 \cdot 10^{-5}(t - 110)^2]$
Stickstoffperoxyd . . .	unregelmäßig, offenbar wegen der teilweisen Dissoziation.

VERAIN[2]) arbeitete wieder nach der Methode von LEBEDEW. Er findet für Luft und Kohlendioxyd $\frac{\varepsilon - 1}{d}$ in weiten Temperatur- und Druckgrenzen merklich konstant, für Schwefeldioxyd nicht, in Übereinstimmung mit BÄDECKER.

Nach der Methode von HOPKINSON-LEBEDEW bestimmte ferner HOCHHEIM[3]) die D.K. des Heliums zu 1,000074 ± 0,000004 (auf 760 mm und 0° C reduziert). Stellt man diesen Wert drei ziemlich abweichenden Werten des Brechungsindex gegenüber:

$$n^2 = 1{,}0000842 \text{ (Rayleigh)}$$
$$n^2 = 1{,}0000724 \text{ (Ramsay-Travers)}$$
$$n^2 = 1{,}0000662 \text{ (Scheel-Schmidt)}$$

so erscheint die MAXWELLsche Relation auch hier annähernd erfüllt.

Die Abhängigkeit vom Druck wurde in weiten Grenzen untersucht von OCCHIALINI[4]) und TANGL[5]). Der erstere verglich die Ladungen eines Gaskondensators und eines variablen Meßkondensators am Elektrometer bei schnellen Schwingungen (10^4/pro Sekunde). TANGL arbeitete nach der von PHILIP und BÄDECKER modifizierten NERNSTschen Methode. Er bezieht sich auf den Wert für Luft von BOLTZMANN und KLEMENCIC. Seine Resultate sind folgende:

Atmosphären	H_2 (20°)	N_2 (20°)	Luft (19°)
1	1,000273	1,000581	1,000576
20	1,00500	1,01086	1,01080
40	1,00986	1,02185	1,02171
60	1,01460	1,03299	1,03281
80	1,01926	1,04406	1,04386
100	1,02378	1,05498	1,05494
n_∞^2 bei 1 Atm.	1,000273	1,000580	1,000577

Die Zahlen sind im allgemeinen auf eine Einheit der vorletzten der Dezimale unsicher. n_∞^2 ist aus optischen Werten extrapoliert. Die MAXWELLsche Relation stimmt, wie man sieht, ausgezeichnet. Von den drei Ausdrücken:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\sigma}, \quad \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{1}{\sigma} \quad \text{und} \quad \frac{\varepsilon - 1}{P}$$

(σ Dichte, P Druck) ist keiner genau, alle drei mit großer Annäherung konstant, doch stimmt die Formel mit P am schlechtesten. Für Gemische von H_2 und

[1]) Siehe auch J. C. PHILIP, Ztschr. f. phys. Chem. **24**. 18. 1895.
[2]) L. VERAIN, Thèses, Paris, Gauthiers-Villars.
[3]) E. HOCHHEIM, Verh. D. Phys. Ges. **10**. 446. 1908.
[4]) A. OCCHIALINI, Rend. Lincei **14**. 613. 1905; Phys. Ztschr. **6**. 669. 1905.
[5]) K. TANGL, Ann. **23**. 559. 1907; **26**. 59. 1908.

N_2 berechnet sich $\varepsilon - 1$ nach der Gesellschaftsrechnung, d. h. die Polarisationen addieren sich. Bei OCCHIALINI stimmt die CLAUSIUS-MOSOTTIsche Formel bedeutend schlechter, doch dürfte dies nach TANGL auf einem kleinen Fehler im Absolutwert von ε beruhen.

Ebenfalls mit schnellen Schwingungen arbeitete ROHMANN[1]). Er konstatierte die Gleichheit des Produktes Kapazität × Selbstinduktion in zwei lose gekoppelten Stromkreisen, welche die Gaskondensatoren enthielten, mittels des Kurzschlußringdynamometers von L. MANDELSTAMM und N. PAPALEXI[2]).

Die folgende Tabelle gibt die vorliegenden Messungsresultate über die D. K. von Gasen und Dämpfen bei Normaldruck und den beigefügten Temperaturen. In der letzten Spalte steht das Quadrat des optischen Brechungsindex für 0° C. Die Relation $\varepsilon = n^2$ gilt, wie man sieht, mit guter Annäherung für elementare Gase, bei den höher zusammengesetzten dagegen meist gar nicht.

Gasart	BOTLZMANN	KEMENCIC	TANGL (T.) HOCHHEIM (H.) VERAIN (V.)	ROHMANN (R.) VERAIN (V.)	n^2 optisch bei 0° C.
Wasserstoff	1,000264 (0°)	1,000264 (0°)	T. 1,000278 (0°)	R. 1,000282 (0°)	1,0002774
Helium	—	—	H. 1,000074 (0°)	—	ca. 1,00007
Stickstoff	—	—	T. 1,000581 (0°)	R. 1,000606 (0°)	1,000592
Sauerstoff	—	—	—	R. 1,000547 (0°)	1,0005436
Luft	1.000590 (0°) —	1,000586 (0°) —	T. 1,000576 (0°) V. 1,000585 (0°)	R. 1,000580 (0°) [angenommen]	1,0005854
Kohlenoxyd	1,000690 (0°)	1,000695 (0°)	—	—	1,0006700
Kohlendioxyd	1,000946 (0°)	1,000985 (0°)	V. 1,000975 (0°)	R. 1,000989 (0°)	1,0009088
Methan	1,000944 (0°)	1,000953 (0°)	—	—	1,000884
Äthylen	1,001312 (0°)	1,001456 (0°)		—	1,001440
Stickoxydul	1,000994 (0°)	1,001158 (0°)	BÄDECKER	R. 1,001129 (0°)	1,001032
Schwefeldioxyd	—	1,00954 (0°)	1,00993 (0°)	V. 1,00206 (0°)	1,001407
Ammoniak	—	—	1,00718 (20°)	—	1,00754
Wasserdampf	—	—	1,00705 (145°)	—	1,00508
Chlorwasserstoff	—	—	1,00258 (100°)	—	1,00896
Stickstoffperoxyd	—	—	1,0018 (60°)	—	—
Schwefelkohlenstoff	—	1,00290 (0°)	1,00239 (100°)	—	1.002956
Tetrachlorkohlenstoff	—	—	1,00304 (110°)	—	1,00356
Chloroform	—	—	1,00420 (120°)	—	1,00293
Methylenchlorid	—	—	1,00651 (100°)	—	—
Äthylchlorid	—	1,01552 (0°)	—	—	1,002358
Äthylbromid		1,01546 (0°)	—	—	1,002436
Methyläther	LEBEDEW	—	1,00743 (0°)	—	1,001782
Äthyläther	1,0045 (100°)	1,00743 (0°)	1,00516 (100°)	—	1,003074
Methylalkohol	1,0057 (100°)	—	1,00600 (110°)	—	1,001098
Äthylalkohol	1,0065 (100°)	—	1,00647 (110°)	—	1,001742
Methylformiat	1,0069 (100°)	—	—	—	—
Äthylformiat	1,0083 (100°)	—	—	—	1,002399
Methylacetat	1,0073 (100°)	—	—	—	1,00228
Äthylpropionat	1,0140 (100°)	—	—	—	—
Benzol	1,0027 (100°)	—	1,00292 (110°)	—	1,00365
Toluol	1,0043 (100°)	—	—	—	—

5. Messungen an Kristallen.

In einem nichtregulären Kristall ist die Richtung der dielektrischen Erregung $\mathfrak{D}$ (Abschn. I, 2.) im allgemeinen von der Richtung des Feldes $\mathfrak{E}$ verschieden. An Stelle der einfachen Beziehung $4\pi\,\mathfrak{D} = \varepsilon\,\mathfrak{E}$ treten in der MAXWELLschen Theorie Gleichungen von der Form

[1]) H. ROHMANN, Diss. Straßburg 1910; Ann. (4) **34**. 979. 1911.
[2]) L. MANDELSTAMM und N. PAPALEXI, Ann. (4) **33**. 490. 1910.

$$4\pi \mathfrak{D}_x = \varepsilon_{11}\mathfrak{E}_x + \varepsilon_{12}\mathfrak{E}_y + \varepsilon_{13}\mathfrak{E}_z$$
$$4\pi \mathfrak{D}_y = \varepsilon_{21}\mathfrak{E}_x + \varepsilon_{22}\mathfrak{E}_y + \varepsilon_{23}\mathfrak{E}_z$$
$$4\pi \mathfrak{D}_z = \varepsilon_{31}\mathfrak{E}_x + \varepsilon_{32}\mathfrak{E}_y + \varepsilon_{33}\mathfrak{E}_z$$

Durch Wahl des Hauptkoordinatensystems als Achsenkreuz reduzieren sich diese Gleichungen bei allen außer den monoklinen und triklinen Kristallen auf

$$4\pi \mathfrak{D}_x = \varepsilon_a \mathfrak{E}_x \qquad 4\pi \mathfrak{D}_y = \varepsilon_b \mathfrak{E}_y \qquad 4\pi \mathfrak{D}_z = \varepsilon_c \mathfrak{E}_z$$

Wir haben also drei verschiedene D. K. in den drei Achsenrichtungen zu unterscheiden, die sogenannten Hauptdielektrizitätskonstanten. Natürlich können zwei von ihnen oder auch alle drei (reguläre Kristalle) einander gleich werden [1]).

Ein besonderes Interesse knüpft sich bei den Kristallen an die Frage, ob die Haupt-D. K. mit den Quadraten der Hauptbrechungsindizes übereinstimmen oder ob wenigstens qualitativ der Charakter der elektrischen und optischen Doppelbrechung der nämliche ist.

Dabei ist die D. K. in irgendeiner Richtung stets mit dem Brechungsindex für solche Wellen zu vergleichen, deren elektrische Schwingungsrichtung in diese Achse fällt, deren Polarisationsebene also auf ihr senkrecht steht. Z. B. entspricht bei optisch einachsigen Kristallen die D. K. in Richtung der Achse ($\varepsilon_{||}$) dem Extraordinarius, die D. K. senkrecht zur Achse ($\varepsilon_{\perp}$) dem Ordinarius.

Die ersten von ROOT [2]) nach einer der MATTEUCI-THORNTONschen (siehe oben p. 186) ähnlichen Schwingungsmethode angestellten Versuche ergaben tatsächlich wenigstens qualitative Übereinstimmung; die von BOLTZMANN [3]) nach der Attraktionsmethode bestimmten Haupt-D. K. des Schwefels

$$\varepsilon_a = 3{,}811 \qquad \varepsilon_b = 3{,}970 \qquad \varepsilon_c = 4{,}773$$

bildeten durch ihre gute Übereinstimmung mit

$$n_a^2 = 3{,}591 \qquad n_b^2 = 3{,}886 \qquad n_c^2 = 4{,}596$$

lange Zeit eine der wichtigsten Stützen der elektromagnetischen Theorie des Lichtes. Allein schon die nach derselben Methode ausgeführten Messungen von ROMICH und NOWAK [4]) (R. und N. in der Tabelle p. 195) ergaben bei Flußspat, Kalkspat und Quarz nur mehr qualitative Übereinstimmung, die elektrischen Werte waren bedeutend größer als die optischen.

Weitere Untersuchungen von CURIE [5]) (C.), BOREL [6]) (C. B.), STARKE [7]) (S.), FELLINGER [8]) (F.), THORNTON [9]) (T.), v. PIRANI [10]) (P.), LEBEDEW [11]) (L.) und W. SCHMIDT [12]) stellen wir in den folgenden Tabellen zusammen (größtenteils der

[1]) Näheres siehe bei W. VOIGT, Lehrbuch der Kristallphysik, p. 410, 1910.
[2]) E. ROOT, Pogg. Ann. **158**. 31. 1876. — Ältere Versuche von O. KNOBLAUCH (Pogg. Ann. **83**. 289. 1851) waren wohl durch Leitfähigkeit gestört.
[3]) L. BOLTZMANN, Wien. Ber. (2) **68**. 81. 1870; ib. **70**. 307. 1874; Ann. **153**. 525. 1874; siehe auch die Tabelle p. 196.
[4]) ROMICH und NOWAK, Wien. Ber. **70**. (2) 380. 1874.
[5]) J. CURIE, Ann. Chim. Phys. (6) **17**. 385; **18**. 203. 1889.
[6]) CH. BOREL, C. R. **116**. 1509. 1893; Arch. de Genève **30**. 131. 219. 327. 1893.
[7]) H. STARKE, Ann. **60**. 641. 1897; **61**. 804. 1897.
[8]) R. FELLINGER, Ann. **7**. 333. 1902.
[9]) W. M. THORNTON, Proc. Roy. Soc. (A) **82**. 422. 1909.
[10]) M. VON PIRANI, Diss. Berlin 1903.
[11]) LEBEDEW, Ann. **56**. 6. 1896.
[12]) W. SCHMIDT, Ann. (4) **9**. 919. 1902; **11**. 114. 1903.



ersten SCHMIDTschen Arbeit entnommen). Die zweite und dritte Spalte gibt die mit zwei verschiedenen Anordnungen (zweite DRUDEsche Methode) von SCHMIDT gefundenen Haupt-D. K., die vierte die Hauptbrechungsindizes, die fünfte die Resultate der anderen Beobachter; die verwendeten Schwingungszahlen waren: SCHMIDT ν = ca. 10^8; C. $\nu = 0$; C. B. $\nu = 170$; S. F. T. R. und N. ν = ca. 100; P. ν = ca. 500; L. $\nu = 5 \cdot 10^{10}$.

1. Reguläre Kristalle.

Kristall	ε nach SCHMIDT I.	II.	n optisch	ε, andere Beobachter
Steinsalz	5,50	5,60	1,5441	5,85 (C.), 6,29 (S.), 6,12 (P.)[1]
Sylvin	4,65	4,75	1,5900	4,94 (S.), 5,08 (P.)
Flußspat	6,70	6,70	1,4340	6,80 (C.), 6,92 (S.), 6,72 (R. u. N.)
Alaun	6,40	6,25	1,4558	6,40 (C.), 6,67 (S.)
Zinkblende . . .	7,74	7,85	2,369	—
Diamant	—	5,50	—	5,66[2]) 16,47 (P.)[3]

2. Optisch einachsige Kristalle.

Kristall	$\varepsilon_\perp$ u. $\varepsilon_\parallel$ nach SCHMIDT I.	II.	n ord. / n extraord.	$\varepsilon_\perp$ und $\varepsilon_\parallel$, andere Beobachter
Vesuvian .	8,45	8,80	1,722	
	8,85	9,05	1,720	
Zirkon . .	—	12,8	1,9239	
	—	12,6	1,9682	
Rutil . .	—	89	2,6158	
	—	173	2,9029	
Quarz . .	4,36	4,32	1,5442	4,49 (C.), 4,69 (F.), 4,85 (P.), 4,55 (T.)
	4,60	4,60	1,5534	4,55 (C.), 5,06 (F.), 4,98 (P.), 4,60 (T.)
,, . .	—	—	—	4,58 (T.)[4], 4,73 (S.), 4,6 (R. u. N.)[5]
	—	—	—	4,61 (T.)[4]—4,6 (R. u. N.)
Beryll (grünlich)	6,10	6,05	1,5764	7,58 (C.), 7,85 (S.)
	5,50	5,50	1,5709	
Beryll (bläulich)	6,00	6,05	1,5731	6,24 (C.), 7,44 (S.)
	5,50	5,55	1,5681	
Turmalin .	6,80	6,75	1,6462	7,10 (C.), 7,13 (F.)
	5,53	5,65	1,6254	6,05 (C.), 6,54 (F.)
Apatit . .	9,50	9,50	1,632	
	7,42	7,40	1,628	
Kalkspat .	8,65	8,50	1,6583	8,48 (C.), 8,49 (F.), 8,54 (S.), 8,78 (P.), 7,7 (R. u. N.)
	8,05	8,00	1,4864	8,02 (C.), 7,56 (F.), 8,25 (S.), 8,29 (P.), 7,5 (R. u. N.)
Dolomit .	7,75	7,80	1,6920	
	6,60	6,80	1,5095	
Eisenspat .	7,82	7,90	starke neg.	
	6,80	6,90	Doppelbrech.	
Pennin .	—	—	1,577	
	4,90	4,80	1,573	
Pyromorphit	26,5	26,0	negative	
	—	ca. 150	Doppelbrech.	

[1]) F. BRAUN, Ann. 31. 855. 1887 fand kleine Abweichungen in verschiedenen Richtungen, die jedoch auf Unvollkommenheit des Materials beruhen dürften.
[2]) n^2 optisch extrapoliert.
[3]) Mit metallischen Einschlüssen?
[4]) n^2 optisch extrapoliert.
[5]) Siehe auch unten p. 198.

3. Optisch zweiachsige Kristalle.

Kristall	$\varepsilon_a, \varepsilon_b, \varepsilon_c$ nach SCHMIDT I.	II.	n_a, n_b, n_c	$\varepsilon_a, \varepsilon_b, \varepsilon_c$, andere Beobachter	
Schwefel	3,55	3,62	1,9510	3,65	4,8 [1])
	3,80	3,85	2,0375	3,85 (C. B.),	— (L.)
	4,63	4,60	2,2402	4,66	5,0
Aragonit I	9,90	9,80	1,6808	9,14	
	7,70	7,68	1,6858	— (F.)	
	6,70	6,55	1,5298	6,01	
Aragonit II	10,00	9,80	1,6801		
	7,80	7,70	1,6852		
	6,60	6,55	1,5302		
Cerussit	25,5	25,4	2,0780		
	22,8	23,2	2,0763		
	20,0	19,2	1,8037		
Witherit	7,77	7,80	1,677		
	7,38	7,50	1,676		
	6,42	6,35	1,521		
Topas	6,72	6,65	1,6320	—	
	6,72	6,70	1,6329	—	
	6,25	6,30	1,6394	6,56 (C.)	
Baryt I	7,60	7,65	1,6480	7,13	
	12,30	12,20	1,6370	11,91 (F.)	
	7,55	7,70	1,6360	—	
Baryt II	7,70	7,70	—	6,97	
	—	(11,00)	—	10,09 (F.)	
	7,65	7,73	—	7,00	
Cölestin I	7,90	(8,10)	1,6309		
	17,8	(18,5)	1,6234		
	8,10	8,30	1,6217		
Cölestin II	—	7,70	1,6309		
	—	18,50	1,6234		
	—	8,30	1,6217		
Anhydrit	—	—	1,6104		
	5,70	5,60	1,5794		
	6,36	6,35	1,5693		
Gips	—	—	—	6,33 (C.), 5,04 (S.), 5,61 [THWING [2])]	
	—	—	—		
	—	—	—		

BOREL bestimmte außerdem noch eine größere Anzahl rhombischer und klinorhombischer Kristalle, deren Haupt-D. K. wir im folgenden mitteilen; bei den ersteren bedeuten a, b, c die Richtungen der größten, mittleren, kleinsten „optischen Elastizität“, denen also bei Übereinstimmung der optischen und dielektrischen Eigenschaften die kleinste, mittlere, größte D. K. entsprechen sollte. Bezüglich der genauen Orientierung der letzteren verweisen wir auf die Originalabhandlung und bemerken nur, daß auch hier die Übereinstimmung im allgemeinen nicht vorhanden ist.

4. Rhombische Kristalle.

Kristall	ε_a	ε_b	ε_c
Magnesiumsulfat $SO_4Mg + 7H_2O$	5,26	6,05	8,28
Kaliumsulfat SO_4K_2	6,09	5,68	4,48
Seignettesalz $C_4H_4O_6KNa + 4H_2O$	6,70	6,92	8,89
Zitronensäure $C_6H_8O_7$	4,71	4,25	3,28

[1]) Siehe auch oben p. 194.
[2]) C. B. THWING. Ztschr. f. phys. Chem. **14**. 286. 1894.

5. Klinorhombische Kristalle.

Kristall	ε_a	ε_b	ε_c
$(SO_4)_2Mg(NH_3)_2 + 6H_2O$	8,54	7,06	6,10
$(SO_4)_2Mn(NH_3)_2 + 6H_2O$	6,83	5,91	4,61
$(SO_4)_2Zn(NH_3)_2 + 6H_2O$	7,56	6,62	5,35
$(SO_4)_2NiK_2 + 6H_2O$	7,06	6,37	5,52
$(SO_4)_2CoK_2 + 6H_2O$	10,71	9,35	8,46
$(SO_4)_2Ni(NH_3)_2 + 6H_2O$	6,76	5,38	5,08
$(SO_4)_2Co(NH_3)_2 + 6H_2O$	6,13	5,78	5,58
$(SO_4)_2ZnK_2 + 6H_2O$	—	6,42	—
$AsO_4Na_2H + 12H_2O$	7,26	5,91	5,28

Quantitative Übereinstimmung zwischen ε und n^2, auch wenn man n für unendlich lange Wellen extrapoliert, besteht im allgemeinen nicht. Die optisch einachsigen Kristalle sind im allgemeinen, wenn sie optisch positiv (negativ) sind, auch dielektrisch positiv (negativ). Eine Ausnahme machen Zirkon, Vesuvian und Pyromorphit, bei denen zur größeren D.K. der kleinere Brechungsindex gehört. Dagegen ist bei den zweiachsigen Kristallen die Reihenfolge der größten, mittleren, kleinsten D. K. im allgemeinen nicht dieselbe wie für die Brechungsindizes. Auch kommt es vor, daß optisch zweiachsige Kristalle dielektrisch nahezu einachsig erscheinen (Baryt, Cölestin, Topas).

Hieraus ist zu schließen[1]), daß die meisten Kristalle in dem Zwischengebiet, also entweder im Ultrarot oder für kurze elektrische Wellen anomale Dispersion besitzen, und zwar verschieden in den verschiedenen Richtungen, so daß unter Umständen die Brechungsindizes ihre Reihenfolge wechseln. Für eine ganz bestimmte Schwingungszahl muß dann z. B. ein Zirkonkristall isotrop, Aragonit optisch einachsig erscheinen. Nach der Elektronentheorie wird man sich vorstellen, daß die an den Elektronen angreifenden quasielastischen Kräfte und daher auch ihre Schwingungszahlen in verschiedenen Richtungen verschieden sind. GRAETZ zieht hieraus auch Schlüsse auf die Spaltbarkeit, die in manchen Fällen zutreffen. Eine ähnliche Form der Dispersion kommt übrigens auch im Gebiet des sichtbaren Spektrums vor. Z. B. steht beim Brookit (Titanoxyd) die Ebene der optischen Achsen für rot und gelb senkrecht auf der für grün und blau[2]).

Anomale Absorption konnte von W. SCHMIDT (siehe oben) deutlich beim Anhydrit, minder stark auch bei einigen anderen Kristallen an einem verminderten Leuchten der Zehnderröhre erkannt werden.

Anomale Dispersion fanden GRAETZ und FOMM[3]) (Kraftwirkungsmethode siehe oben p. 186) beim Beryll. Es ergab sich für:

$\nu =$	ca. 100	$a \cdot 10^6$	$1{,}4a \cdot 10^6$	$1{,}5a \cdot 10^6$	$1{,}8a \cdot 10^6$
$\varepsilon_{\parallel} =$	6,31	8,62	6,83	6,10	8,15

(a zwischen 1 und 10).

FERRY[4]) fand nach der Methode von STARKE (siehe oben p. 182):

---

[1]) L. GRAETZ, Boltzmannjubelband p. 477, 1904.
[2]) P. GROTH, Physikalische Kristallographie, 3. Aufl., p. 109 und 390. 1895.
[3]) L. GRAETZ und L. FOMM, Ann. **54**. 638. 1895.
[4]) E. S. FERRY, Phil. Mag. (5) **44**. 404. 1897.

Weitere Literatur über die D. K. von Kristallen:
H. L. CURTIS, Americ. Phys. Soc. 27. Dezember 1911. — G. W. PIERCE und R. D. EVANS, Proc. Am. Acad. 1912. — F. A. SCHULTZE, Marburger Ber. 1907, p. 126.

Über flüssige Kristalle:
C. SULTZE, Diss. Halle 1908. — B. SPECHT, Diss. Halle 1908 (Fortschr. **64**. II. 52. 1908). — W. VOUPEL, Diss. Halle 1911 (Fortschr. **67**. II. 53. 1911).

Weitere experimentelle Literatur über D. K.:
A. SCHWEITZER, Mitt. phys. Ges. Zürich 1902, Nr. 2, p. 7. (Kabelmasse). — A. ARTOM, S. A. Atti di Torino **37**. 475. 1902 (Diamant). — J. KOSSONOGOW, Journ. russ. phys. chem.

		$\nu = 500$	$\nu = 33 \cdot 10^6$
Quarz	⊥ Achse	$\varepsilon = 4{,}46$	$\varepsilon = 4{,}34$
	∥ Achse	$\varepsilon = 4{,}38$	$\varepsilon = 4{,}27$

III. Experimentelle Resultate über elektrische Dispersion und Absorption.

1. Dispersion.

Unter elektrischer Dispersion versteht man die Abhängigkeit des Brechungsindex n für elektrische Wellen oder der dynamischen Dielektritätskonstante ε (siehe oben p. 174) von der Wellenlänge λ, bzw. von der Schwingungszahl ν der erregenden Feldstärke. Die Theorie ergibt für den Zusammenhang der Größen n^2 und ε die Gleichung:

$$\varepsilon = n^2(1 - \varkappa^2) \quad ,$$

p. 169, Gleichung (48) und p. 174, Gleichung (76), wo $\varkappa$ der Absorptionsindex. Jedenfalls muß also zwischen diesen beiden Größen strenge geschieden werden, besonders da die angeführte Gleichung noch nicht als absolut sichergestellt gelten kann [1]).

Sowohl ε als n sind strenge zu definieren nur für eine ganz bestimmte Frequenz, d. h. für eine reine ungedämpfte Sinusschwingung. Hieraus ergibt sich eine, zwar nicht prinzipielle, aber praktisch sehr bedeutsame Schwierigkeit. Bei den meisten Anordnungen ist es nämlich nicht möglich, eine auch nur annähernd reine, ungedämpfte Schwingung herzustellen. Was dann tatsächlich gemessen wird, ist nicht die D. K. oder der Brechungsindex bei einer bestimmten Frequenz, sondern ein schlecht definierter Mittelwert, wodurch feinere Strukturen der Dispersionskurve vollständig verwischt werden können. [2])

Eine zweite Schwierigkeit liegt darin, daß gewisse, bei allen Methoden in größerem oder geringerem Maß auftretende Fehlerquellen, die den Wert der D. K. fälschen (meist vergrößern), mit zunehmender Frequenz immer mehr zurücktreten (mangelhafte Isolation, Leitfähigkeit und elektrolytische Polarisation des Dielektrikums). Hierdurch wird leicht ein Gang der D. K. vorgetäuscht, der nicht auf wahrer Dispersion beruht. Man kann die Fehler wohl beseitigen, indem man zu höheren Frequenzen übergeht, aber man kann dann eben die Dispersionkurve erst von diesen höheren Frequenzen an verfolgen.

Eine dritte Schwierigkeit ist wohl prinzipieller Natur. Nicht bloß die Dispersion, sondern auch die sogenannte Anomalie des Dielektrikums, die sich z. B. in der Rückstandsbildung äußert [3]), bewirkt eine (von diesem Standpunkt aus schein-

Ges. **35.** (phys. T.) 331. 1903 (Dispersion). — M. PETROWA, Journ. russ. phys. chem. Ges. **36.** 93. 1904 (Science Abstr. [A] **7.** 542. 1904.). — E. WILSON und T. Michel, Electrician **54.** 880. 1905 (Glimmer). — J. H. MATHEWS, Journ. phys. Chem. **9.** 641. 1905. (Zahlreiche Bestimmungen und Bibliographie.) — A. CAMPBELL, Proc. Roy. Soc. (A) **78.** 196. 1906; Nat. Phys. Lab. **2.** 255. 1907 (getrocknetes Kabelpapier und trockene Zellulose). — L. KAHLENBERG und R. B. ANTHONY, Journ. chim. phys. **4.** 358. 1906 (ölsaure Schwermetalle). — E. DARMOIS, Mesures de constantes diélectriques, Diplôme d'études supérieures, Toulouse Ed. Privat 1907. — F. ULMER, Diss. Berlin 1907; S. A. Jahrb. d. Hamb. Wiss. Anst. **25.** 21. 1907 (Hölzer). — K. SPORZYNSKY, Sitzungsber. d. math.-phys. Vereins zu Warschau 1907/08, p. 95. — H. F. HAWORTH, Proc. Roy. Soc. (A) **81.** 221. 1908 (Porzellan). — G. ERCOLINI, Cim. (5) **18.** 320. 1909 (Bericht). — H. LÖWY, Ann. (4) **36.** 125. 1911 (Gesteine). — W. RUDOLPH, Diss. Leipzig 1911. — A CAMPBELL, Proc. Phys. Soc. London **24.** 181. 1912.

[1]) D. h. es ist nicht sicher, ob im Falle anomaler Absorption (p. 211) alle Methoden wirklich das Aggregat $n^2(1 - \varkappa^2)$ liefern.

[2]) Über den Einfluß der Dämpfung siehe besonders A. COLLEY, Phys. Ztschr. **10.** 477. 1909; **11.** 328. 1910 und N. OBOLENSKY, Phys. Ztschr. **11.** 433. 1910. — Über die bei der NERNSTschen Anordnung wirksame Frequenz siehe HEYDWEILLER, Ann. **57.** 694. 1896 und M. WIEN, Ann. **58.** 66. 1896. — S. ferner W. VOIGT, Lehrbuch d. Kristallphysik p. 464, 1910.

[3]) Artikel VON SCHWEIDLER, Anomalien der dielektrischen Erscheinungen.

bare) Änderung der D.K. mit der Ladungsdauer oder Wechselzahl[1]), die aber durch die Natur des Dielektrikums (nicht durch Zufälligkeiten der Versuchsanordnung) bestimmt wird. Der Einfluß tritt zwar auch mit zunehmender Frequenz immer mehr zurück, doch scheint es zweifelhaft, ob überhaupt und wo die Grenze zwischen diesen beiden Erscheinungen zu ziehen ist[2]).

Zu beachten ist ferner bei der geringen Übereinstimmung, welche die von verschiedenen Beobachtern ermittelten Werte der D.K. im allgemeinen zeigen, daß sichere Schlüsse über Dispersion sich meist nur aus den Resultaten desselben Beobachters an derselben Substanzprobe ziehen lassen. Die D.K. ist eben überhaupt eine sehr schwer reproduzierbare Konstante, vielleicht deshalb, weil kleine Beimengungen fremder Stoffe einen großen Einfluß auf sie haben mögen[3]).

Obwohl im elektrischen Spektrum Abnahme des Brechungsindex mit zunehmender Frequenz die Regel zu sein scheint, behält man doch die Bezeichnungsweise der Optik bei und nennt diesen Fall anomale, den umgekehrten dagegen normale elektrische Dispersion.

Wir gehen nun dazu über, die Untersuchungen einzelner Forscher zu besprechen.

a) Ältere Versuche.

J. J. Thomson[4]) bestimmte im Jahre 1889 nach der p. 183 genannten Methode die D.K. einer Glassorte zu 2,7 bei $25 \cdot 10^6$ Schwingungen pro Sekunde, während er bei einigen Hunderteln Sekunde Ladungsdauer 9—11 fand. Dies würde anomaler Dispersion entsprechen. Bei Ebonit und Schwefel fand er nur unbedeutende Änderungen (von 1,9 auf 2,1, von 2,4 auf 2,27).

Ähnlich große Abnahme der Kapazität von Leidener Flaschen aus Glas beim Übergang zu sehr schnellen Schwingungen (10^5 bis 10^6) fanden später Broca und Turchini[5]). In beiden Fällen dürfte es sich wohl nicht um einen reinen Dispersionseffekt handeln.

Normale Dispersion konstatierte mit Sicherheit zum erstenmal E. Lecher[6]). Er fand für ε:

Spiegelglas	Solinglas	Hartgummi	Ladungszeit in Sekunden
4,67	4,64	2,64	0,5
5,34	5,09	2,81	0,0005
7,31	6,50	3,01	0,0000003

Blondlot[7]) findet gleich Thomson scheinbare anomale Dispersion.

Arons und Rubens[8]) bestätigten das Lechersche Resultat an Glas und fanden das gleiche bei flüssigem und festem Paraffin und Olivenöl, während bei Rizinusöl, Xylol, Petroleum die D.K. mit wachsender Frequenz abnahm; doch fallen die Unterschiede wohl in die Fehlergrenzen.

Pérot[9]) maß die D.K. von Harz und Glas nach fünf verschiedenen

---

1) Siehe z. B. E. v. Schweidler, Ann. (4) **24**. 711. 1907. [Wien. Ber. **116**. 1055. 1907.].

2) Praktisch kaum von Bedeutung ist die von G. Coffin (Phys. Rev. **25**. 123. 1907) behandelte scheinbare Kapazitätsverminderung bei höherer Frequenz wegen ungenügender Leitung der Kondensatorplatten.

3) Siehe z. B. A. Lenert, Verh. D. Phys. Ges. **12**. 1051. 1910. — Daß Absorption oft durch geringe Verunreinigungen herbeigeführt werden kann, hat u. a. W. Schmidt (Ann. (4) **11**. 114. 1903) bemerkt.

4) J. J. Thomson, Proc. Roy. Soc. London **46**. 292. 1889.

5) A. Broca und Turchini, C. R. **140**. 780. 1905.

6) E. Lecher, Ann. **42**. 142. 1891; Wien. Ber. **99**. 488. 1890; siehe auch E. Cohn und F. Heerwagen, Ann. **43**. 343. 1891.

7) R. Blondlot, C. R. **112**. 1058. 1891.

8) L. Arons u. H. Rubens, Ann. **42**. 581. 1891; **44**. 206. 1891; **45**. 381. 1892; siehe auch K. Waitz, Ann. **44**. 527. 1891.

9) A. Pérot, C. R. **115**. 38 und 165. 1892.

Methoden bei verschiedenen Frequenzen, doch lassen sich aus seinen Resultaten keine sicheren Schlüsse ziehen.

Sehr verwendbar erwies sich die Kraftwirkungsmethode von Graetz und Fomm. An Schwefel, Paraffin und Wasser fanden diese Forscher[1]) von $\nu =$ ca. 100 bis $\nu =$ ca. $1{,}8 \cdot 10^6$ keine Dispersion, dagegen anomale bei Bromblei, Jodblei und Beryll:

$\nu =$	100	$1a \cdot 10^6$	$1{,}4a \cdot 10^6$	$1{,}5a \cdot 10^6$	$1{,}8a \cdot 10^6$
Bromblei[2]) . . .	—	48,64	43,69	42,94	41,79
Jodblei[2])	—	172,8	147,7	—	118,2
Beryll	6,31	8,62	6,83	6,60	8,15

a bedeutet eine Zahl zwischen 1 und 10. Der Gang für Beryll stimmt genau mit dem überein, was die Theorie beim Durchgang durch einen Absorptionsstreifen erwarten läßt. Es ist der erste Fall in dem dieses charakteristische Verhalten des Brechungsindex im Gebiet elektrischer Wellen nachgewiesen wurde.

Northrup[3]) fand für ε bei:

$\nu =$	ca. 200	10^6 bis 10^7
Paraffin	2,32	2,25
Glas	6,25	5,86

Ferry[4]) maß mit Wechselströmen und Telephon, anderseits nach einer der Thwingschen ähnlichen Resonanzmethode und fand für ε bei:

	$\nu = 500$	$\nu = 33 \cdot 10^6$
Ebonit	2,55	2,32
Rizinusöl	4,65	4,49
Olivenöl	3,13	3,02
Baumwollsamenöl	3,09	3,00
Petroleum	2,05	1,99

b) Die Resultate der Drudeschen Methode.

Reicheres Beobachtungsmaterial, insbesondere über Flüssigkeiten wurde erst durch die Ausbildung der beiden von P. Drude[5]) beschriebenen Methoden geliefert, deren erste den elektrischen Brechungsindex, die zweite die dynamische D.K. liefert.

---

[1]) L. Graetz und L. Fomm, München. Ber. **24**. 184. 1894; Ann. **54**. 626. 1895; siehe auch L. Lombardi, Cim. (4) **2**. 203. 1896.

[2]) Nach A. Lenert (Verh. D. Ph. Ges. **12**. 1051. 1910) sind allerdings die D. K. der reinen Bleihaloide bedeutend kleiner. Er findet für

	$PbCl_2$	$PbBr_2$	PbJ_2	$PbFl_2$
$\varepsilon =$	4,20	4,89	2,35	3,62

Dagegen wurde der Wert für Beryll durch H. Starke (Ann. **60**. 629. 1897) bestätigt.

[3]) E. Northrup, Phil. Mag. **39**. 78. 1895.

[4]) E. S. Ferry, Phil. Mag. (5) **44**. 404. 1897.

[5]) P. Drude, Ztschr. f. phys. Chem. **23**. 267. 1897, siehe oben p. 188.

Die übrige Literatur zu den Tabellen ist folgende:

N ... W. Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. **14**. 658. 1894. — Te ... S. Tereschin, Ann. **36**. 792. 1889. — Th ... C. B. Thwing, Ztschr. f. phys. Chem. **14**. 286. 1894. — C ... Campetti, Acc. dei Lincei (5) **3**. II. 16. 1894. — LJ ... H. Landolt und H. Jahn, Ztschr. f. phys. Chem. **10**. 282. 1892. — L ... K. F. Löwe, Ann. **66**. 394. 1898 (enthält auch Beobachtungen von Stiessberger). — Tu ... B. B. Turner, Ztschr. f. phys. Chem. **35**. 385. 1900. — CA ... E. Cohn und L. Arons, Ann. **28**. 454. 1886; **33**. 31. 1888. — Sm ... F. J. Smale, Ann. **57**. 215. 1896. — R ... F. Ratz, Ztschr. f. phys. Chem. **19**. 94. 1896. — Li ... C. E. Linebarger, Ztschr. f. phys. Chem. **20**. 131. 1896. — F ... A. Franke, Ann. **50**. 163. 1893. — E ... J. A. Erskine, Ann. **66**. 269. 1898. — AR ... L. Arons u. H. Rubens, Ann. **42**. 581. 1891; **44**. 206. 1891. — W_1 ... P. Walden, Ztschr. f. phys. Chem. **46**. 181. 1903. — W_2 ... P. Walden, Ztschr. f. phys. Chem. **70**. 573. 1910. — Sch ... H. Schlundt, Journ. phys. Chem. **5**. 157. 503. 1901. — M ... J. H. Mathews, Journ. phys. Chem. **9**. 641. 1905. — Au ... W. Augustin, Diss. Leipzig 1898.

Tabellen über die Abhängigkeit der D. K. von der Frequenz.

Substanz	Andere Beobachter ε für $\nu < 10^5$	Andere Beobachter ε für ν = ca. 10^6	Drude ε für $\nu = 4 \cdot 10^8$	
Äthylalkohol	N 25,9	Th 25,02	23,0	—
	Te 25,5	C 24,8	—	—
	LJ 26,31	—	—	—
Methylalkohol	Te 32,7	Th 34,05	33,2	—
	LJ 34,78	—	—	—
Propylalkohol	Te 22,8	Th 20,5	12,3 (15°)	—
	LJ 22,30	—	—	—
Isopropylalkohol	L 26	Th 19,82	15,4	—
Butylalkohol	L 19,2	—	7,6	—
„ sek. . . .	L 15,5	—	11,4	—
„ tert. . . .	L 11,4	—	6,5	—
Isobutylalkohol	LJ 18,61	—	6,1	—
	Tu 18,9 (18°)	—	—	—
Amylalkohol	CA 15	Th 14,62	10,8	—
	Te 15,9	—	($\nu = 1,5 \cdot 10^8$)	—
	Sm 15,8	—	5,51	—
	R 15,571	—	($\nu = 4 \cdot 10^8$)	—
	N 15,95	—	—	—
	LJ 16,67	—	—	—
Allylalkohol	—	Th 21,60	20,6 (21°)	—
Heptylalkohol	L 6,56	—	4,1	—
Benzylalkohol	L 16,3	—	10,6	—
	W_2 13,1 (19°)	—	—	—
Äther	N 4,52 (18°)	Th 4,27	4,36 (18°)	—
	R 4,3150 (15°)	—	—	—
	Tu 4,367 (18°)	—	—	—
Methylformiat	Te 9,9 (13,5°)	—	8,87 (19°)	—
	W_2 8,23 (21°)	—	—	—
Äthylformiat	Te 9,1 (14°)	—	8,27 (39°)	—
	LJ 9,102 (8,1°)	—	—	—
Propylformiat	LJ 9,011 (0°)	—	7,72 (19°)	—
Isobutylformiat	Te 8,4 (13,5°)	—	6,41 (19°)	—
	LJ 7,280 (22,9°)	—	—	—
Amylformiat	Te 7,7 (15°)	—	5,61 (19°)	—
Methylacetat	L 6,84 (20°)	—	7,03 (20°)	—
	Te 7,7 (14°)	—	—	—
	L 7,08 (26°)	—	—	—
	LJ 8,016 (0°)	—	—	—
Äthylacetat	Te 6,5 (14°)	—	5,85 (20°)	—
	L 6,11 (20°)	—	—	—
	L 6,12 (20°)	—	—	—
	Li 6,16 (20°)	—	—	—
	LJ 6,738 (0°)	—	—	—
Propylacetat	Te 6,3 (13°)	—	5,65 (20°)	—
	L 5,73 (20°)	—	—	—
	LJ 6,639	—	—	—
Isobutylacetat	Te 5,8 (14,5°)	—	5,65 (20°)	—
	Li 5,26 (20°)	—	—	—
	LJ 5,681 (23,7°)	—	—	—
Butylacetat	Li 5,01 (20°)	—	5,00 (20°)	—
Amylacetat	Te 5,2 (14,5°)	—	4,79 (20°)	—
	Li 4,81 (20°)	—	—	—
	LJ 5,069 (23,7°)	—	—	—
Phenylacetat	Li 5,23 (20°)	—	5,29 (20°)	—
Äthylpropionat	Te 6,0 (14°)	—	5,68 (20°)	—
	Li 5,64 (20°)	—	—	—
	L 5,58 (20°)	—	—	—
Äthylbutyrat	Te 5,3 (14°)	—	5,12 (20°)	—
	Li 5,08 (20°)	—	—	—
	L 5,00 (20°)	—	—	—

Substanz	Andere Beobachter		DRUDE	WALDEN 1
	ε für $\nu < 10^5$	ε für ν = ca. 10^6	ε für $\nu = 4 \cdot 10^8$	ε für $\nu = 4 \cdot 10^8$
Äthylvalerat	Te 4,9 (14°)	—	4,70 (20°)	—
	Li 4,71 (20°)	—	—	—
	L 4,65 (20°)	—	—	—
Methylbenzoat	Te 7,2 (13°)	—	6,62 (18°)	—
	L 6,58 (18°)	—	—	—
Äthylbenzoat	Te 6,5 (13°)	—	6,04 (18°)	—
	L 6,63 (18°)	—	—	—
	Li 4,85 (20°)	—	—	—
Amylbenzoat	Te 6,0 (14°)	—	4,99 (19°)	—
	L 5,03 (19°)	—	—	—
Acetophenon	Tu 18,6 (20°)	Th 16,24	15,6 (21°)	—
	W_2 18,1 (21°)	—	—	—
Aldehyd	—	„ 18,55	21,1	—
Salizylaldehyd	—	„ 19,21	17,9 (17°)	13,9 (20°)
Propylaldehyd	—	„ 14,41	18,5 (17°)	—
Benzaldehyd	—	„ 14,48	16,9 (22°)	—
Valeraldehyd	—	„ 11,76	10,1 (17°)	—
Chloral	—	„ 5,47	6,67 (20°)	—
Aceton	—	„ 21,85	20,7 (17°)	20,7 (20°)
Methyläthylketon . . .	—	„ 18,44	17,8	—
Acetylchlorid	—	„ 25,30	15,4 (18°)	—
Methylpropylketon . . .	—	„ 16,75	15,1 (17°)	—
Dipropylketon	—	„ 12,44	12,6	—
Methylhexylketon . . .	—	„ 10,42	10,5	—
Schwefelkohlenstoff . .	F 2,63	Th 2,50	2,64	—
	R 2,5984	E 2,58	—	—
Chloroform	N 5,14	Th 3,95	4,95 (17°)	—
	R 4,8004	—	—	—
	Tu 5,2 (18°)	—	—	—
Bromoform	Tu 4,51 (20,7°)	Th 4,72	4,43 (17°)	—
Tetrachlorkohlenstoff . .	Te 2,2	—	2,18	—
	Tu 2,246 (18°)	—	—	—
Äthylbromid	Tu 9,7 (18°)	—	8,90	—
Azethylchlorid	W_2 15,5 (20°)	Th 25,3	15,4 (18°)	15,5 (20°)
Chloral	—	„ 5,47	6,67 (20°)	—
Anilin	Te 7,5	—	7,15	—
	N 7,13	—	—	—
	R 7,22	—	—	—
	Tu 7,316 (18°)	—	—	—
	Sm 7,5	—	—	—
Nitrobenzol	L 37,4	Th 32,19	34,0	—
	Tu 36,45 (18°)	—	—	—
	W_2 35,5 (20½°)	—	—	—
Äthylnitrat	W_2 19,6 (21°)	Th 17,72	19,6	19,4 (20°)
Benzol	Sm 2,3	—	2,262	—
	R 2,2582	—		—
	N 2,251	—		—
	LJ 2,20	-	-	-
	Tu 2,288 (18°)	-	-	-
Toluol	LJ 2,37	Th 2,37	2,31 (19°)	-
	N 2,355	—		—
	R 2,3444	—	-	—
Orthoxylol	CA 2,375	AR 2,25	2,57	
	Te 2,35	($\nu = 5 \cdot 10^7$)		-
	N 2,57	—		-
	LJ 2,58	—		
Paraxylol	N 2,25	-	2,20 (17°)	
	LJ 2,23	- -		-

Substanz	Andere Beobachter ε für ν < 10^5	Andere Beobachter ε für ν = ca. 10^6	DRUDE ε für ν = 4·10^8	WALDEN 1 ε für ν = 4·10^8
Metaxylol	N 2,37	—	2,37 (17°)	—
	LJ 2,345	—	—	—
	Tu 2,376 (18°)	—	—	—
Isopropylbenzol	N 2,369	—	2,42	—
(Kumol)	LJ 2,37	—	—	—
Ameisensäure	—	Th 62	57,0 (20°)	—
Essigsäure	F 9,7	—	6,46	—
	—	—	7,07 (ν=1,5.10^8)	—
Propionsäure	—	Th 5,5	3,15 (17°)	—
Buttersäure n.	F 3,0	„ 3,16	2,85 (20°)	—
	Te 3,0	—	—	—
Valeriansäure n.	—	Th 3,06	2,64	—
Milchsäure	L 23	„ 20,9	19,2 (19°)	—
Cyanessigester	L 23	—	26,7	26,2 (20°)
	W_2 27,7 (21°)	—	—	—
Kreosol	L 10,3	Th 11,75	6	—
Benzaldoxim	L 3,75	—	3,34	—
Benzoylessigester . . .	L 12,4	—	14,3	9,2 (20°)
Oxymethylenacetessig-ester	L 7,92	—	7,6	—
Karvenon	L 18,81	—	18,0	—
Benzoylacetessigester . .	L 11,45	—	8,4	—
Acetonoxaläthylester . .	L 16	—	16,4	—
Salizylsäureäthylester .	L 8,39	—	8,2	—
Zimtsäureester	L 6,45	—	5,26	—
Benzalmalonsäureester .	L 7,35	—	4,3	—
Akonitsäureester	L 6,29	—	5,65	—
Glyzerin	—	Th 56,20	39,1 (ν=1,5.10^8)	—
			16,5 (ν=4·10^8)	—

Substanz	WALDEN 2 ε für ν < 10^5	DRUDE ε für ν = 4·10^8	WALDEN 1 ε für ν = 4·10^8
Acetylaceton	23,4 (18°)	26,0	25,1 (20°)
l-Äpfelsäurediäthylester .	—	10,0	9,3 (20°)
Benzylcyanid	18,23 (21,5°)	15,0	16,7 (20°)
Benzonitril	26,2 (22,4°)	26,0	Sch 26,2
Äthylbromid	9,4 (21°)	8,9 (18°)	—
	Tu 9,7 (18°)	—	—
Benzaldehyd	18,1 (19½°)	17,7 (15°)	M 14,0 (18°)
Acetal	3,45 (24°)	3,59 (21°)	—
Furfurol	42,0 (19,5°)	39,4 (20°)	36,5 (20°)
Acetonitril	38,8 (20°)	Sch 36,4	35,8 (20°)
Propionitril	27,5 (21°)	Sch 26,5	27,2 (20°)
Äthylenglykol	41,2 (20°)	—	34,5 (20°)
Nitromethan	39,4 (20°)	Sch 40,4	38,2 (20°)
Symm. Diäthylsulfit . . .	15,9 (19,5°)	—	16,0 (20°)
Asymm. Diäthylsulfit . .	41,9 (20°)	—	38,6 (20°)
Dimethylsulfat	54,8 (21°)	—	46,5 (20°)
Essigsäureanhydrid . . .	20,7 (18,5°)	—	17,9 (20°)
Tetranitromethan	2,13 (23,5°)	—	2,2 (20°)
Acetaldoxim	2,98 (22,5°)	—	3,4 (25°)
Äthylrhodanid	29,3 (21°)	M 31,0 (12°)	26,5 (20°)
Äthylsenföl	19,5 (21°)	M 18,7 (18°)	19,4 (20°)
Paraldehyd	14,6 (20°)	—	11,8 (20°)
Sulfurylchlorid	10,0 (21,5°)	Sch 9,2 (22°)	8,5 (22°)

Substanz	Walden 2 ε für $\nu < 10^5$	Schlundt ε für $\nu = 4 \cdot 10^8$	And. Beobachter ε für $\nu = 4 \cdot 10^8$
Anisol	4,3 (23,5°)	—	M 3,55 (18°)
Methylanilin	5,93 (21°)	Sch 5,8 (20°)	M 5,3 (13°)
Dimethylanilin	4,48 (20°)	Sch 5,07 (20°)	M 5,0 (18°)
Brombenzol	5,21 (23,5°)	—	Au 5,3 (20°)

Substanz	Walden 2 ε für $\nu < 10^5$	Schlundt ε für $\nu = 4 \cdot 10^8$
Brom	4,6 (1°)	Sch 3,2 (23°)
Chlorschwefel	4,9 (22°)	Sch 4,8 (23°)
Zinnchlorid	3,2 (22°)	Sch 3,2 (22°)
Phosphortrichlorid	4,7 (22°)	Sch 3,7 (18°)
Phosphoroxychlorid	12,7 (22°)	Sch 13,9 (22°)

Wir geben in den vorstehenden Tabellen die Drudeschen Resultate auszugsweise zusammen mit denen anderer Beobachter an, wobei wir jedoch unter „ε" auch die (verhältnismäßig wenigen) nach der ersten Methode beobachteten Zahlen anführen, da nur in drei Fällen die Absorption so groß war, daß der Unterschied zwischen ε und n^2 ins Gewicht fällt und Drude hier selbst die Umrechnung nach der Formel $\varepsilon = n^2(1 - \varkappa^2)$ vorgenommen hat (nämlich bei Äthylalkohol $\varkappa = 0{,}21$, Amylalkohol $\varkappa = 0{,}51$, Glyzerin $\varkappa = 0{,}50$).

Die Fülle dieses Beobachtungsmaterials läßt wohl den Schluß zu, daß merkliche und zum Teil sehr bedeutende anomale Dispersion im elektrischen Spektrum der organischen Flüssigkeiten am häufigsten vorkommt, während normale Dispersion von ähnlicher Größe sehr selten ist. Mit einiger Sicherheit festgestellt hält Drude die normale Dispersion folgender Substanzen:

$\nu =$	$7{,}9 \cdot 10^8$	$4 \cdot 10^8$	$1{,}5 \cdot 10^8$	$2{,}5 \cdot 10^6$ [1]	$< 10^5$
Acetaldehyd	22,4	21,3	—	18,6	17
Benzaldehyd	18,4	17,7	17,2	14,5	14
Aceton	22,0	20,9	20,6	21,8	17
Diäthylketon	18,2	17,0	16,7	—	14

Auffallend starke normale Dispersion ergibt sich für Nitromethan und Salizylaldehyd aus den Werten von Walden [2]) einerseits, Thwing [3]) und Drude anderseits.

$\nu =$	Walden $< 10^5$	Thwing ca. 10^6	Drude $4 \cdot 10^8$
Nitromethan	38,2 (20°)	56,56	—
Salizylaldehyd	13,9 (20°)	19,21	17,9 (17°)

Eine wenn auch geringe Zunahme von n mit wachsender Schwingungszahl (von $\nu = 4 \cdot 10^6$ bis $7{,}5 \cdot 10^8$) findet auch Hormell [4]) bei einer Anzahl von Paraffinen. Der Brechungsindex für Na-Licht fügt sich jedesmal der Reihe an.

E. Marx [5]), der ebenfalls nach der Drahtwellenmethode arbeitete, hat aus den Resultaten früherer Beobachter (und seinen eigenen) Dispersionskurven für

1) C. B. Thwing, Ztschr. f. phys. Chem. 14. 286. 1894.
2) P. Walden, Ztschr. f. phys. Chem. 70. 578. 1910.
3) C. B. Thwing, Ztschr. f. phys. Chem. 14. 286. 1894.
4) W. G. Hormell, Phil. Mag. (6) 3. 52. 1902.
5) E. Marx, Ann. 66. 411 und 603. 1898.



Wasser, Benzol und Äthylalkohol zusammenzustellen gesucht. Er selbst[1]) fand keine Dispersion zwischen $\nu = 10^7$ und 10^8 bei Benzol, Petroleum und Wasser.

Eine Anzahl definierter Jenenser Glassorten wurde von STARKE[2]) und LÖWE[3]) untersucht. In der folgenden Tabelle sind unter ε_{SN} und ε_{LN} die von STARKE bzw. LÖWE nach der Nernstmethode, unter ε_{LD} die von LÖWE nach der Drudemethode erhaltenen Werte der D. K. angeführt:

Glasart	Fabr. Nr.[4])	ε_{LD}	ε_{LN}	ε_{SN}
Boratcrown	S 196	5,05	5,52	5,48
Boratsilikatcrown	O 2238	6,15	6,20	6,20
Leichtes Posphatcrown . .	S 218	6,20	6,40	6,39
Schweres Boratsilikatcrown	O 1580	7,65	7,88	7,81
Silikatflint	O 1353	7,30	8,29	8,28
Schwerstes Barytcrown . .	O 1993	7,42	7,96	8,40
Crown mit hoher Dispersion	O 2074	7,70	9,14	9,13
Gewöhnliches Silikatflint .	O 2051	7,62	7,78	7,77
Gewöhnliches Silikatcrown .	O 1542	7,10	7,00	7,20
Boratflint	S 99	7,63	8,06	—

c) Neuere Resultate.

Eine neue Phase in der Erkenntnis des elektrischen Spektrums bedeutet die Ausgestaltung der ersten DRUDEschen Anordnung durch A. COLLEY[5]). Sie wurde oben p. 189 besprochen. Dadurch, daß er mit sehr wenig gedämpften Wellen arbeitete, deren Länge er kontinuierlich verändern konnte, gelang es ihm, Feinheiten in der Struktur der elektrischen Spektren nachzuweisen, welche allen früheren Beobachtern entgehen mußten (vgl. p. 198). Er entdeckte so im Spektrum von Wasser, Äthylalkohol, Benzol, Toluol und Aceton eine große Zahl von Dispersionsstreifen, d. h. von Gebieten, in denen der elektrische Brechungsindex als Funktion der Frequenz genau den charakteristischen Verlauf der Fig. 125 auf p. 176 zeigt, der von der Theorie vorausgesagt wird, wenn eine Moleküleigenschwingung in dem betreffenden Gebiete liegt. Reihen sich mehrere solche Dispersionsstreifen aneinander, so entsteht eine wellen- oder zackenförmige Kurve. Hiedurch ist der Beweis erbracht, daß die elektrischen Spektren von derselben Natur sind wie die Lichtspektren und daß die oben skizzierte optische Dispersionstheorie auch auf die elektrische Dispersion Anwendung findet. Im einzelnen sei von seinen Resultaten angeführt:

Wasser: Keine Dispersion ($n^2_{17,0} = 80,26$) von etwa λ (Wellenlänge in Luft) $= 110$ bis $\lambda = 60$ cm. Zwischen 60 und 36 cm gegen 20 Dispersionsstreifen. Von 36—22,4 cm stetige Abnahme des Brechungsindex.

Äthylalkohol: Fünf Dispersionsbanden zwischen 92 und 60 cm.

Benzol: Keine Dispersion von 76—58 cm ($n^2_{17,0} = 2,287$). Zwischen 53,2 und 51,0 cm zwei scharfe schmale Absorptionsstreifen.

Toluol: Vier Streifen zwischen 70 und 65 cm, dann ein Gebiet fehlender Dispersion, und zwischen 54 und 50 cm zwei scharfe schmale Streifen, die fast genau mit den Benzolstreifen zusammenfallen.

Aceton: Keine Dispersion zwischen 60 und 36 cm ($n^2_{17,0} = 21,510$). Dagegen liegt ein Streifen zwischen 67 und 66 cm, welcher genau mit einem Toluolstreifen zusammenfällt und daher von COLLEY der Methylgruppe zugeschrieben wird.

[1]) E. MARX, Ann. (4) **12**. 491. 1903.
[2]) H. STARKE, Ann. **60**. 629. 1897; **61**. 804. 1897.
[3]) K. F. LÖWE, Ann. **66**. 403 und 596. 1898.
[4]) SCHOTT u. Gen. Jena.
[5]) A. COLLEY, Journ. d. russ. phys. Ges. (phys. Teil) **39**. 210. 1907; **40**. 121 und 228. 1908; Phys. Ztschr. **10**. 471 und 657. 1909; **11**. 324. 1910.

Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, daß OBOLENSKY[1]), der die COLLEYschen Messungen fortsetzte, denselben Streifen auch bei kaukasischem Petroleum (das die Methylgruppe ebenfalls in beträchtlicher Menge enthält) wiedergefunden hat. Seine Messungen erstrecken sich von $\lambda = 98$ bis 56 cm, er fand: Keine Dispersion in den Gebieten $\lambda = 91$ bis 82,4 cm, dann von 74,2 bis 72,6 cm, dann von 61 bis 58 cm. Die Zwischengebiete sind mit schmalen Streifen durchsetzt, deren im ganzen gegen 20 aufgefunden wurden. Er vergleicht das Petroleumspektrum mit einem „kannelierten Bandenspektrum". Er untersuchte auch die Temperaturabhängigkeit von n im Methylstreifen und im dispersionsfreien Teil und glaubt daraus eine kleine Verschiebung des Streifens gegen die größeren Wellenlängen bei Temperaturerhöhung erschließen zu können[2]) (einige Hundertel mm bei 15° Temperatursteigerung). Im dispersionsfreien Teil gilt die LORENZ-LORENTZsche Formel (siehe p. 221) angenähert.

Während die Arbeiten von COLLEY und OBOLENSKY sich mit den feineren Details der Dispersionskurven beschäftigen, versuchten eine Reihe anderer Forscher genaueren Aufschluß über deren Gesamtverlauf zu gewinnen, indem sie die DRUDEschen Bestimmungen ergänzten, insbesondere auf noch kürzere Wellenlängen ausdehnten. Da hierbei die Methode der Drahtwellen auf erhebliche Schwierigkeiten stößt[3]), verwendete H. MERCZYNG[4]) die Reflexionsmethode nach COLE[5]). Der Vergleich mit früheren Messungen ergibt fast durchwegs ein allmähliches Absinken von n gegen den optischen Wert, wie die folgende Tabelle (Werte von n^2) zeigt:

λ_{Luft} =	optisch	MERCZYNG 4,5 cm	75 cm	Andere Beobachter[6]) 200 cm	1200 cm	∞
Glyzerin	2,1	16,8	25,4	39,1	56,2	—
Methylalkohol . .	1,8	29,4	33,2	—	34,0	32,7
Amylalkohol . .	1,9	3,31	5,51	10,8	14,8	16—15,4
Essigsäure . . .	1,9	3,5	6,29	7,07	10,3	9,7
Anilin	2,5	4,86	7,14	—	—	7,38—7,5
Äthyläther . . .	1,9	3,26	4,42	—	—	4,25

Ähnlich scheinen die Verhältnisse beim Wasser[7]) und beim Äthylalkohol zu liegen:

Äthylalkohol:

λ_{Luft} (cm)	n	n^2	Beobachter
600—300	5,3	27	COLE[8])
ca 92	4,5	20	COLLEY[9])
ca. 62	4,25	18	COLLEY[9])
5	3,25	10,2	COLE[8])
4 5	2,25	5,06	MERCZYNG[10])

[1]) N. OBOLENSKY, Journ. russ. phys. chem. Ges. **41.** (phys. Teil) 265. 1909; Phys. Ztschr. **11.** 433. 1910.
[2]) Über eine ähnliche Erscheinung in der Optik vgl. J. KÖNIGSBERGER, Ann. **4.** 805. 1901.
[3]) E. MARX, Ann. **66.** 603. 1898.
[4]) H. MERCZYNG, C. R. **149.** 981. 1909; Ann. (4) **33.** 1. 1910; **34.** 1015. 1911.
[5]) A. D. COLE, Ann. **57.** 290. 1896.
[6]) Detaillierte Quellenangabe bei P. DRUDE, Ann. **58.** 1. 1896 und LÖWE, Ann. **66.** 390. 1898.
[7]) Siehe die Zusammenstellung bei H. MERCZYNG, Ann. **34.** 1022. 1911, ferner unsere Tabellen p. 208 f.
[8]) R. S. COLE, Ann. **57.** 310. 1896.
[9]) Siehe oben p. 205; die hier angeführten Zahlen sind Mittelwerte aus dem stark mit Banden durchsetzten Spektralteil.
[10]) H. MERCZYNG, l. c.



In flüssiger Luft scheint n seinen größten Wert nicht für ∞ lange Wellen zu erreichen. Denn PETROWA[1]) findet hier $n^2 = 1,38$, v. PIRANI[2]) nach der Nernstmethode (also ν = ca. 10^4—10^5) $n^2 = 2,05$, MERCZYNG[3]) bei $\lambda = 4,5$ cm (also $\nu = 6,7 \cdot 10^9$) $n^2 = 2,18$, während der optische Wert $n^2_{\text{optisch}} = 1,46$ betragen dürfte[4]).

Innerhalb zweier sehr hoher Oktaven findet J. KOSSONOGOW[5]) vorwiegend normale Dispersion. Er gibt folgende Tabelle für n:

λ_{Luft} (cm)	Na-Licht	1,92	2,95	4,30	6,43	9,04
Paraffin, flüssig . . .	1,4857	1,476	1,475	1,458	1,445	1,433
Petroleum	1,4582	1,459	1,458	1,443	1,429	1,417
Ol. Naphtae	1,5028	1,488	1,490	1,472	1,459	1,453
Terpentin	1,4766	1,433	1,432	1,424	1,415	1,393
Benzin	1,4010	1,561	1,560	1,525	1,520	1,504
Rizinusöl	1,4804	1,421	1,385	1,419	1,992	2,000

Dagegen ergeben die älteren Messungen LAMPAS[6]) nach der Prismenmethode, die in die zweithöhere Oktave fallen, vorwiegend anomale Dispersion, z. B. auch beim Terpentinöl. Er fand für n^2:

$\nu =$		$3,75 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$	$7,5 \cdot 10^{10}$
Paraffin . .	fest	2,32	1,99	1,96
Ebonit . .	fest	3,027	2,97	2,43
Schwefel .	fest	3,24	4,03	4,00
Benzol		3,13	3,1	3,04
Glyzerin		3,4	3,1	2,62
Terpentin		3,17	2,96	2,65
Alkohol, absolut . .		6,76	5,25	5,02
Wasser		80,45	88,45	90,23

Wasser nimmt mit seiner bedeutenden normalen Dispersion in dieser Oktave eine Ausnahmestellung ein (siehe auch unten p. 208 f.).

Zusammenfassend dürfte das Gesamtbild, das sich bis jetzt über die Dispersionskurven der Flüssigkeiten[7]) gewinnen läßt, folgendermaßen zu charakterisieren sein.

Der elektrische Grenzwert des Brechungsindex für unendlich lange Wellen ist im allgemeinen viel größer als der (mittlere) optische Wert. Der mittlere Verlauf der Dispersionskurven ist ein Ansteigen in der Richtung wachsender Wellenlängen von einem Minimum, das bei den kürzesten elektrischen Wellen oder in dem bisher nicht erforschten Zwischengebiet liegen muß, gegen jenen Grenzwert, also nach der gewöhnlichen Ausdrucksweise anomale Dispersion (während eben auf der anderen Seite des Minimums, im optischen Spektrum das Umgekehrte die Regel ist). Aber ebenso wie der mittlere Abfall im optischen Spektrum durch optische Dispersionsstreifen unterbrochen ist, in denen der Brechungsindex den in Figur 125, p. 176 dargestellten charakteristischen Verlauf zeigt, so ist auch der mittlere Anstieg auf der elektrischen Seite durch

[1]) M. D. PETROWA, Journ. russ. phys. Ges. **36**. 93. 1904.
[2]) M. v. PIRANI, Diss. Berlin 1903.
[3]) H. MERCZYNG, Ann. (4) **37**. 157. 1912. [Krak. Anz. (A) 1911, p. 489].
[4]) G. D. LIVEING und J. DEWAR, Phil. Mag. **34**. 205. 1892; **36**. 330. 1893.
[5]) J. KOSSONOGOW, Phys. Ztschr. **3**. 207. 1902.
[6]) A. LAMPA, Wien. Ber. **55**. (IIa). Juli und Dezember 1896. — Ann. **61**. 79. 1897.
[7]) Für feste Körper liegen, wie man sieht, zu wenig detaillierte Untersuchungen vor.

elektrische Dispersionsstreifen von ganz derselben Natur unterbrochen. Was die Theorie anlangt, so ist zu bemerken, daß auf der optischen Seite sowohl der Gesamtverlauf, als auch die anomalen Erscheinungen in der Umgebung der Dispersionsstreifen durch die HELMHOLTZ-DRUDEsche Dispersionstheorie (siehe oben p. 170) quantitativ befriedigend wiedergegeben werden. Und die den optischen vollkommen gleichartigen elektrischen Dispersionsstreifen, die COLLEY entdeckt hat, werden wohl auch am besten durch entsprechende Eigenperioden der Moleküle ihre Erklärung finden. Dagegen ist eine theoretische Deutung des Gesamtverlaufs im elektrischen Teil des Spektrums (d. h. des allgemeinen mittleren Anstiegs gegen die langen Wellen hin) zwar von DRUDE [1]) versucht worden, doch hat kürzlich H. MERCZYNG [2]) gezeigt, daß diese Theorie, wenigstens in ihrer einfachsten Form, doch nicht imstande ist, die Erscheinungen quantitativ wiederzugeben. Hier steht also eine befriedigende theoretische Darstellung noch aus.

d) Die D. K. des H_2O.

Wir wollen im folgenden noch eine möglichst vollständige Zusammenstellung der für Wasser im flüssigen und festen Zustand vorliegenden Bestimmungen von ε und n geben, einerseits wegen der Wichtigkeit dieser Substanz, die auch in dielektrischer Beziehung am häufigsten und eingehendsten untersucht wurde, andererseits wegen der Unsicherheit, die trotzdem gerade hier noch über den wahren Verlauf der Dispersionskurve besteht; der Grund dürfte in der verhältnismäßig großen Leitfähigkeit, zum Teil vielleicht auch in elektrolytischer Polarisation zu suchen sein, wodurch sehr bedeutende Fehler verursacht werden können. — Wo die Temperaturangabe fehlt, dürfte die Messung bei etwa 18° C ausgeführt worden sein.

Tabelle über die D. K. des flüssigen Wassers.

ε	ν	t	Literaturstelle
81,04	46—84	16,35	F. HEERWAGEN, Ann. **48.** 35. 1893.
80	50	—	F. J. SMALE, Ann. **57.** 215. 1896.
75,7	60	25	E. ROSA, Phil. Mag. (5) **31.** 188. 1891; **34.** 344. 1892; Phys. Rev. **1.** 233. 1892; **2.** 600. 1892.
73,54	$100—1,8 \cdot 10^6$	—	L. GRAETZ u. L. FOMM, München. Ber. **24.** 184. 1894; Ann. **54.** 626. 1895.
76	$< 10^5$	—	E. COHN u. L. ARONS, Ann. **28.** 454. 1886; **33.** 31. 1888.
80	$< 10^5$	—	E. COHN, Ann. **38.** 42. 1889.
81,90	$< 10^5$	16,3	A. FRANKE, Ann. **50.** 163. 1893.
88,7	$< 10^5$	—	S. TERESCHIN, Ann. **36.** 792. 1889.
81,07	$< 10^5$	18	B. B. TURNER, Ztschr. f. phys. Chem. **35.** 385. 1900.
79,6	$< 10^5$	18,1	NERNST, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 658. 1894.
81,90	$< 10^5$	15	F. RATZ, Ztschr. f. phys. Chem. **19.** 94. 1896.
80,06	ca. $5 \cdot 10^5$	7	C. NIVEN, Proc. Roy. Soc. **85.** 139. 1911.
75,50	ca. 10^6	17	C. B. THWING, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 286. 1894.
11,04	$6 \cdot 10^6$	—	F. BEAULARD, C. R. **141.** 656. 1905.
3,072	$8,6 \cdot 10^6$	0	F. BEAULARD, C. R. **144.** 904. 1907.
3,821	$8,3 \cdot 10^6$	—	F. BEAULARD, C. R. **146.** 960. 1908.
3,315	$1,1 \cdot 10^7$	—	
2,787	$2,5 \cdot 10^7$	—	
71,3	Lecherdrähte	—	CAMPETTI, Acc. dei Lincei (5) **3.** II. 16. 1894.

Hierzu kommen noch die folgenden Bestimmungen des elektrischen Brechungsindex.

[1]) P. DRUDE, Ann. **64.** 131. 1898, siehe oben p. 177.
[2]) H. MERCZYNG, Ann. **39.** 1059. 1912.

Tabelle über den elektrischen Brechungsindex des flüssigen Wassers.

n^2	ν	t	Literaturstelle
81,0	$1,63\cdot10^7$—$12,8\cdot10^7$	19	D. MAZOTTO, Rend. Acc. Lincei (5) **2**. 301. 1896.
79,38	$2,7\cdot10^7$—$9,7\cdot10^7$	17	E. COHN und P. ZEEMANN, Ann. **57**. 15. 1896.
80,1	$0,5\cdot10^8$—$1\cdot10^8$	—	A. D. COLE, Ann. **57**. 310. 1896.
81	ca. 10^8	—	H. O. G. ELLINGER, Ann. **46**. 511. 1892; **48**. 108. 1893.
73,8	ca. 10^8	17	E. COHN, Ann. **45**. 375. 1892.
80,60	$1,5\cdot10^8$	17	P. DRUDE, Ann. **59**. 61. 1896.
81,67	$4\cdot10^8$	17	" " "
83,73	$5,71\cdot10^8$	—	E. MARX, Ann. **66**. 411. 1898.
83,60	$8\cdot10^8$	17	P. DRUDE, l. c.
82,5	$8,22\cdot10^8$	—	E. MARX, l. c.
78,5	$8,3\cdot10^8$	17	Berechnet von MERCZYNG, Ann. (4) **34**. 1015. 1911 als Mittelwerte aus den p. 205 angeführten detaillierten Messungen COLLEYS.
77,2	$9,5\cdot10^8$	17	
75,7	$1,00\cdot10^9$	17	
71,7	$1,28\cdot10^9$	17	
70,4	$1,34\cdot10^9$	17	
79,6	$1,5\cdot10^9$	—	W. R. BLAIR, Bull. Mount. Weather Obs. **1**. 65. 161. 1908.
77,4	$6\cdot10^9$	17	A. D. COLE, Ann. **57**. 310. 1896.
47,3	$6,7\cdot10^9$	17	H. MERCZYNG, Ann. (4) **34**. 1015. 1911.
42,7	$8,6\cdot10^9$	17	" " "
85,00	$9,375\cdot10^9$	—	E. MARX, Ann. **66**. 411. 1898.
80,45	$3,75\cdot10^{10}$	—	A. LAMPA, Ann. **61**. 79. 1897.
88,45	$5\cdot10^{10}$	—	
90,23	$7,5\cdot10^{10}$	—	

Zu diesen Tabellen ist folgendes zu bemerken. Als zweifellos festgestellt kann die Abnahme des n von etwa $\nu = 10^9$ ($\lambda_{\text{Luft}} = 30$ cm) an gelten, die deutlich aus den Arbeiten von COLLEY, COLE und MERCZYNG hervorgeht, und, wie oben erwähnt, auch bei anderen Flüssigkeiten gefunden wurde. Dagegen erscheint die von MARX und LAMPA gefundene Zunahme bei noch kürzeren Wellenlängen befremdend. Gegen ihre Resultate sind Einwände erhoben worden[1]).

Befremdend sind auch die niedrigen Werte von ε, die BEAULARD schon bei $\nu = 10^7$ gefunden hat, obwohl sich gegen seine Methode (Kraftwirkung auf dielektrische Ellipsoide) kaum ein Einwand erheben läßt. Er selbst vermutet nach der Gleichung $\varepsilon = n^2(1 - \varkappa^2)$ Werte von $\varkappa$, die sehr nahe an 1 liegen (vgl. p. 211 Anm.).

Über die Temperaturabhängigkeit von ε und n beim Wasser vgl. p. 217 f.

Große Unsicherheit besteht über die D. K. des reinen Eises in der Umgebung von 0°.

Tabelle der D. K. des reinen Eises.

ε	ν	t	Literaturstelle
78,8	0	− 23°	E. BOUTY, C. R. **114**. 533. 1892; ib. p. 1421.
93,9	40—80	− 2°	P. THOMAS, Phys. Rev. **31**. 278. 1910.
78	ca. 100	0°	J. DEWAR u. J. A. FLEMING, Proc. Roy. Soc. London **61**. 2 und 316. 1897.
3,36	ca. 10^6	− 2°	C. B. THWING, Ztschr. f. phys. Chem. **14**. 286. 1894.
2,85	ca. 10^6	− 5°	
3,2	$5\cdot10^6$	− 38—0°	HARMS, bei R. ABEGG, Ann. **65**. 229. 1898.
1,455	ca. $8,6\cdot10^6$	0°	F. BEAULARD, C. R. **144**. 904. 1907.
2,04	ca. 10^7	0°	A. PÉROT, C. R. **119**. 101. 1894.
2	ca. 10^7	0°	J. DEWAR u. J. A. FLEMING, Proc. Roy. Soc. London **61**. 2 und 316. 1897.
2	10^7—10^8	0°	R. BLONDLOT, C. R. **119**. 595. 1894 (siehe auch C. R **115**. 225. 1892).
ca 2	Drudemethode	− 2°	U. BEHN u. F. KIEBITZ, Bolzmannfestschrift p. 610. 1904.

[1]) W. R. BLAIR, Am. Phys. Soc. 19. April 1907 und MERCZYNG, l. c.

Soviel scheint festzustehen, daß bei langsamen Schwingungen Werte von ε gemessen werden, die nahe bei ε des flüssigen Wassers liegen, während bei schnellen Schwingungen, und zwar schon von $\nu = 10^6$ an Werte zwischen 2 und 8 erscheinen. Doch sind die Ansichten geteilt, ob es sich dabei um wirkliche Dispersion oder um Fehlerquellen handelt, die bei höherer Frequenz verschwinden (Leitfähigkeit, elektrolytische Polarisation). Interessant ist in dieser Beziehung der bei verschiedener Frequenz ganz verschiedene Temperaturgang (siehe unten p. 216).

2. Absorption.

Unter Absorption versteht man die örtliche Dämpfung fortschreitender Wellen. Die Amplitude ebener elektromagnetischer Wellen nimmt auf der Strecke x ab im Verhältnis von 1 zu:

$$e^{-\frac{2\pi\varkappa x}{\lambda'}} = e^{-\frac{2\pi n\varkappa x}{\lambda}}.$$

n ist der Brechungsindex, λ' bzw. λ die Wellenlänge im Dielektrikum bzw. im leeren Raum. $\varkappa$ wird als Absorptionsindex des Dielektrikums bezeichnet. Er ist also dadurch definiert, daß auf der Strecke einer Wellenlänge λ' die Amplitude im Verhältnis $1 : e^{-2\pi\varkappa}$ abnimmt. Das Produkt $n\varkappa$, welches die analoge Bedeutung für die Strecke $x = \lambda$ hat, heißt oft Extinktionskoeffizient.

Nach der reinen MAXWELLschen Theorie wird Absorption nur durch die Leitfähigkeit des Mediums hervorgerufen und die absorbierte Energie verwandelt sich in JOULEsche Wärme. Man erhält für den Zusammenhang zwischen n, $\varkappa$, σ (Leitfähigkeit), ν (Schwingungszahl), ε (D. K.) die Gleichungen (47) und (48) auf p. 169. Qualitativ wird dieser von der Theorie geforderte Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Absorption durch zahlreiche Versuche über die Schirmwirkung von Elektrolyten und verdünnten Gasen bestätigt[1]. In vielen Fällen, z. B. bei wässerigen Salzlösungen, lassen die Formeln den Absorptionskoeffizienten auch quantitativ richtig berechnen[2]. Man spricht dann von normaler Absorption. Für ε kann man meist mit genügender Annäherung die D. K. des Lösungsmittels setzen.

Quantitativ läßt sich die Absorption in Flüssigkeiten einfacher als mit freien HERTZschen Wellen mittelst der Drahtwellen am LECHERschen Paralleldrahtsystem ausführen. Auf indirektem Wege lassen sich gute Schätzungen des Absorptionskoeffizienten nach der sogenannten zweiten DRUDEschen Methode (siehe oben p. 188) gewinnen[3]. Bringt man in den Endkondensator nach der Reihe Flüssigkeiten von steigender Leitfähigkeit, so wird das Leuchten der Zehnderröhre in den Resonanzlagen immer schwächer und die Zahl der deutlich beobachtbaren Resonanzlagen (d. i. die Zahl der Knotenpunkte) wird wegen der zunehmenden Dämpfung geringer. Steigert man aber die Leitfähigkeit über eine gewisse Größe

---

[1]) J. J. THOMSON, Proc. Roy. Soc. **45.** 269. 1889; Rec. Res. 327. Siehe auch E. COHN, Ann. **38.** 217. 1889. — J. STEFAN, Ann. **41.** 414. 1890. — J. J. THOMSON, Phil. Mag. (5) **32.** 321. 335. 1891. — J. MOSER, C. R. **110.** 397. 1890. — ERSKINE, Ann. **62.** 454. 1897. — C. NORDMANN, C. R. **133.** 339. 1901; **134.** 417. 1902. — E. LECHER, Phys. Ztschr. **4.** 32. 1902.

[2]) Vgl. jedoch I. KAROLY, Ungar. Ber. **23.** 276. 1907. (Beibl. **31.** 347. 1907.)

[3]) P. DRUDE, Abh. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss., math.-phys. Kl. **23.** 1. u. 59. 1897; Ztschr. f. Phys. Chem. **23.** 267. 1897; Ann. **61.** 466. 1897; Ann. **8.** 336. 1902.

noch weiter, so nimmt das Leuchten der Röhre und die Zahl der beobachtbaren Knotenpunkte wieder zu, da man sich dem Fall vollkommen leitender Überbrückung der Drahtenden nähert. Mittelst eines normal absorbierenden Elektrolyten, dessen $\varkappa$ sich aus der Leitfähigkeit berechnen läßt, kann man den Apparat für Absorptionsmessungen eichen.

Unabhängig von einer Eichflüssigkeit gelang es EICHENWALD [1]), die Absorption direkt durch Aufnahme der Wellenkurve mit dem Bolometer zu bestimmen. Zwei kleine Drahthäkchen, welche die Paralleldrähte isoliert umschlossen, konnten längs derselben meßbar verschoben werden. Sie waren durch die Bolometerleitung verbunden. EICHENWALD zeigte auf diesem Wege, daß Lösungen von NaCl und H_2SO_4 bei 5,5 bis 1 m Luftwellenlänge quantitativ der Theorie von MAXWELL entsprechen.

DRUDE [2]) zeigte zum ersten Male, daß es auch Substanzen mit anomaler Absorption gibt. Auch für sie gilt nach der Theorie (p. 170 ff.):

$$\varepsilon = n^2 (1 - \varkappa^2)^{3)} \quad ,$$

aber $\varkappa$ ist in einem weiten Schwingungszahlenbereich weit größer, als es sich nach Gleichung (47), p. 169, mit dem statischen Wert für σ berechnen würde. Besonders Körper, welche die Hydroxylgruppe enthalten, zeigen häufig die anomale Absorption. Für wässerige Salzlösungen dagegen fand auch DRUDE die Absorption normal.

Die Resultate EICHENWALDS und DRUDES wurden durch WILDERMUTH [4]) und VON BAEYER [5]) bestätigt. Der letztere arbeitete bei 74 cm Luftwellenlänge nach derselben Methode wie EICHENWALD, nur mit einem Thermoelement statt mit dem Bolometer. WILDERMUTH ließ die Drahtwellen Flüssigkeitsschichten von wechselnder Dicke durchsetzen und beobachtete ihre Intensität gleichfalls mit einem Thermoelement, das dahinter an die Doppeldrahtleitung angeschlossen war. Die Berechnung gestaltet sich ganz analog wie die für die Farben dünner Blättchen in der Optik [6]). Die Wellenlängen waren 68 cm und 22,2 cm. Wasser zeigte bei den kurzen Wellen anomale Absorption [7]).

In der folgenden Tabelle stellen wir einige Werte des Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ nach DRUDE und VON BAEYER zusammen:

---

[1]) A. EICHENWALD, Ann. **62.** 571. 1897. Siehe auch P. ZEEMAN, Zitingsverlag Kon. Acad. van Wet. 1895/96, pp. 140 u. 188; 1896/97, p. 133. [Beibl. **20.** 562. 1896; **21.** 51. 1897.]

[2]) P. DRUDE, Abh. K. Sächs. Ges. d. Wiss. **23.** 1. u. 59. 1897; Ann. **58.** 1. 1896; Ztschr. f. phys. Chem. **23.** 267. 1897.

[3]) F. BEAULARD [C. R. **146.** 960. 1908; **151.** 55. 1910; F. BEAULARD u. L. MAURY, Journ. d. Phys. (4) **9.** 89. 1910; siehe auch C. R. **141.** 656. 1905; Journ. d. Phys. (4) **5.** 165. 1906] hat nach dieser Gleichung für Wasser und einige Alkohole diejenigen Werte von $\varkappa$ berechnet, welche die von ihm nach der Methode der Kraftwirkung auf Ellipsoide gemessenen D. K. mit den von anderen Forschern ermittelten Werten der elektrischen Brechungsindizes in Einklang bringen. Wegen der großen Abweichungen zwischen ε und n^2 ergeben sich alle $\varkappa$ ganz nahe an 1. Obgleich direkte Messungen von $\varkappa$ für die betreffenden Wellenlängen ($\lambda = 12$ m und $\lambda = 35$ m) nicht vorliegen, erscheint dies doch nach den sonstigen Erfahrungen sehr unwahrscheinlich.

[4]) K. WILDERMUTH, Ann. **8.** 212. 1902.

[5]) O. v. BAEYER, Ann. **17.** 43. 1905.

[6]) Siehe darüber V. BJERKNESS, Ann. **44.** 513. 1891; P. DRUDE, l. c. (Abh. d. K. usw.); O. BERG, Ann. **15.** 306. 1904.

[7]) Über die anomale Absorption des Wassers siehe noch W. D. COOLIDGE, Ann. **69.** 125. 1899; P. DRUDE, Ann. **65.** 498. 1898; V. BUSCEMI, Cim. (5) **9.** 105. 1905.

Flüssigkeit	DRUDE $\lambda = 73$ cm $\varkappa$	t^0 C	v. BAEYER $\lambda = 74$ cm $\varkappa$	t^0 C
Methylalkohol	0,08	16	0,07	16
Äthylalkohol	0,21	15	0,22	15
Propylalkohol	0,41	15	0,37	15
Isopropylalkohol	0,24	20	—	—
Butylalkohol norm.	0,45	19	—	—
Butylalkohol sek.	0,38	19	—	—
Butylalkohol tert.	0,40	18	—	—
Isobutylalkohol	0,47	18	0,45	18
Amylalkohol	0,43	22	—	—
Heptylalkohol	0,31	21	—	—
Allylalkohol	0,07	21	—	—
Benzylalkohol	0,19	21	—	—
Glyzerin	0,42	20	0,35	20

Obgleich sich die Absorption von der Wellenlänge stark abhängig zeigte, handelte es sich in diesen Fällen doch scheinbar nicht um selektive Effekte, nicht um schmale Absorptionsbanden, wie in der Optik, so daß die optische Theorie (siehe oben p. 170) zunächst nicht anwendbar schien. DRUDE[1]) suchte sie den Tatsachen anzupassen (siehe oben p. 177) und folgerte für den Absorptionskoeffizienten und die D. K. bei einer beliebigen Wellenlänge den Zusammenhang:

$$\varkappa = \operatorname{tg}\frac{\varphi}{2} \qquad \operatorname{tg}\varphi = \frac{1}{\varepsilon}\sqrt{(\varepsilon_\infty - \varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_0)}\ ,$$

worin φ ein Hilfswinkel, ε, ε_∞, ε_0 die D. K. für die betreffende Wellenlänge, für $\lambda = \infty$ (d. i. die statische D. K.) und für $\lambda = 0$ (d. i. n^2_{optisch}) bedeuten. Für einige organische Substanzen stimmt diese Beziehung recht gut[2]). Aber allgemein gilt die DRUDEsche Theorie für den Verlauf der Absorption ebensowenig, wie für die Dispersion[3]).

Erst die COLLEYsche Anordnung (siehe oben p. 189) führte zu der Entdeckung, daß sich doch auch im elektrischen Spektrum selektive Absorption vom Charakter der optischen findet. ROMANOFF[4]), der wie VON BAEYER und WILDERMUTH ein Thermoelement zur Intensitätsmessung benutzte, bestimmte die Absorption einiger Alkohole bei kontinuierlicher Variation der Wellenlänge von 50 bis 100 cm (in Luft). Bei den Wellenlängen, für welche frühere Beobachtungen vorliegen, stimmen seine Resultate mit jenen recht gut überein, wie die folgende Tabelle des Extinktionskoeffizienten $n\varkappa$ zeigt:

Flüssigkeit	v. BAEYER $\lambda = 74$ cm $n\varkappa$	t^0 C	DRUDE $\lambda = 73$ cm $n\varkappa$	t^0 C	ROMANOFF $\lambda = 73$ cm $n\varkappa$	t^0 C
Methylalkohol	0,86	18 5	0,42	18,5	0,36	18,5
Äthylalkohol	0,93	18,5	0,98	18,5	1,04	18,5
Isobutylalkohol	1,13	19,0	1,31	19,0	1,15	19,0
Amylalkohol	—	—	1,01	22,0	0.86	19,0

[1]) P. DRUDE, Ann. 64. 131. 1898.
[2]) Siehe auch K. F. LÖWE, Ann. 66. 398. 1898.
[3]) H. MERCZYNG, Ann. 39. 1059. 1912.
[4]) W. ROMANOFF, Ann. 40. 281. 1913.

Flüssigkeit	Wildermuth λ = 68 cm		Romanoff λ = 63 cm	
	$n\varkappa$	t^0 C	$n\varkappa$	t^0 C
Methylalkohol . . .	0,30	—	0,37	18,5
Äthylalkohol	1,00	—	1,00	18,5
Isobutylalkohol . . .	1,40	—	1,10	19,0

Im übrigen zeigt sich bei den 4 Alkoholen eine scharf ausgeprägte Abhängigkeit der Größe $n\varkappa$ von der Wellenlänge mit deutlichen Maxima und Minima der Absorption. Nach den Resultaten der Dispersionstheorie (siehe oben p. 176) liegt hierin ein weiterer Beweis dafür, daß auch bei diesen im Verhältnis zu den Licht- und Wärmewellen niedrigen Schwingungszahlen Eigenperioden der Molekülschwingungen liegen, wie dies schon Colley zur Erklärung seiner Dispersionsmessungen angenommen hatte (siehe oben p. 205).

Für die Bestimmung der Absorption in festen Körpern eignet sich von den bisher erwähnten Methoden nur die Drudesche, bei der man einfach die Flüssigkeit im Endkondensator erstarren läßt. Ist dies nicht möglich, so kann man wenigstens eine Schätzung der Absorption gewinnen, indem man die Änderung der Leuchtintensität der Zehnderröhre beobachtet, wenn ein Blättchen des zu untersuchenden Körpers in das mit einem Flüssigkeitsgemisch von gleicher D. K. beschickte Kondensatorkölbchen eingesenkt wird. Schmidt[1]) stellte auf diesem Wege bei einigen Kristallen merkliche Absorption fest; er fand auch, daß die letztere oft durch geringe Verunreinigungen herbeigeführt wird. Drude[2]) hat eine Anzahl von Substanzen im flüssigen und festen Zustande untersucht und gefunden, daß mehrere im festen Zustand eine bedeutend geringere Absorption haben:

Substanz	$\varkappa$ flüssig	$\varkappa$ fest
Acetonoxalmethylester . .	0,06	0
Acetophenonoxaläthylester .	0,24	<0,02
Acetophenonoxalmethylester.	0,14	0
Dibenzoylmethan	0,08	<0,02
Dibenzoylmethan (nicht azid)	0,14	0
Oxymethylenbenzylcyanid .	0,30	0
Chloralhydrat	0,03	<0,02
Ameisensäure	0,08!	0,17?
Essigsäure	0,07!	0,19
Oxymethylenkampfer . . .	0,05	0,05

Nach einer direkten Methode mittelst freier Hertzscher Wellen von 5 bis 20 cm Länge untersuchte Righi[3]) Platten aus Schwefel, Ebonit, Paraffin, Selenit, welche sich vollkommen durchlässig zeigten, während Spiegelglas, Marmor, Tannenholz beträchtlich absorbierten, das letztere viel stärker, wenn die Fasern den Schwingungen parallel, als wenn sie zu ihnen senkrecht verliefen. Righi untersuchte nach derselben Methode auch isolierende Flüssigkeiten, Bose[4]) einige

[1]) W. Schmidt, Ann. (4) **9**. 919. 1902; **11**. 114. 1903.

[2]) P. Drude, Ztschr. f. phys. Chem. **23**. 282. 1897. Siehe auch K. F. Löwe, Ann. **66**. 398. 1898.

[3]) A. Righi, Optik elektr. Schwing. 128.

[4]) J. C. Bose, Proc. Roy. Soc. London **60**. 433. 1897.

Mineralien. Bei den letzteren war die Absorption am größten, wenn die elektrischen Schwingungen in die Richtung größter Leitfähigkeit fielen.

Die Absorption elektrischer Wellen im Erdboden untersuchten Branley und Le Bon[1]) und Lagrange[2]). Sie nimmt, wie zu erwarten, mit der Bodenfeuchtigkeit zu. Die Absorption in Luft, die ebenfalls für die drahtlose Telegraphie von Wichtigkeit ist, zeigt nach Ives und Clyde Gowdy[3]) zwischen Drucken von 5 mm bis 60 mm Hg zwei Maxima (nahe bei 5 mm und zwischen 40 und 60 mm) und dazwischen ein Minimum (zwischen 25 und 35 mm); doch sind die Änderungen prozentuell überhaupt klein. Dagegen bewirkt die bei noch größerer Verdünnung auftretende Ionisierung, wie schon erwähnt, sehr kräftige Absorption[4]). Die Schirmwirkung ist nach Lecher[5]) am stärksten zwischen 0,05 und 3 mm Hg, während das Hochvakuum wieder als vollkommener Isolator wirkt[6]). Rechnerisch wurde die Absorption in einem Gas von Hasenöhrl[7]) behandelt, indem er die Gasmoleküle als leitende, in ein völlig isolierendes Medium eingebettete Kugeln ansah. Das Verhalten eines verdünnten, stark ionisierten Gases in einem hochfrequenten Wechselfeld hat Salpeter[8]) theoretisch studiert.

IV. Änderung der D. K. mit dem Zustand.

1. Änderung der D. K. mit der Temperatur.

Fast alle D. K. zeigen ziemlich bedeutende Temperaturkoeffizienten. Dabei besteht ein grundsätzlicher Unterschied zwischen festen Körpern einerseits, Flüssigkeiten und Gasen[9]) andererseits, da im allgemeinen jene positive, diese negative Temperaturkoeffizienten haben.

a) Feste Körper.

Cassie[10]) fand nach der Thomsonschen Methode (siehe oben p. 183) folgende Zunahmen α pro 1° C (Intervall 15—60°, bei Glimmer bis 110°):

Glimmer	$\alpha = 0{,}0003$	Glas I	$\alpha = 0{,}0012$
Ebonit	$\alpha = 0{,}0004$	Glas II	$\alpha = 0{,}002$

Pellat und Sacerdote[11]) fanden bei langsamen Wechseln α beim Ebonit etwa siebenmal größer, bei Paraffin negativ.

Fleming und Dewar[12]) untersuchten Eis, Salzlösungen und eine Reihe gefrorener organischer Flüssigkeiten bis zu sehr tiefen Temperaturen und fanden hier eine bedeutende Abnahme:

[1]) E. Branley und G. Le Bon, C. R. **128.** 879. 1899.
[2]) E. Lagrange, C. R. **132.** 203. 1901.
[3]) J. E. Ives und R. E. Clyde Gowdy, Phys. Rev. **26.** 196. 1908.
[4]) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **32.** 321. 335. 1891.
[5]) E. Lecher, Phys. Ztschr. **4.** 32. 1902/03.
[6]) J. Moser, C. R. **110.** 397. 1890.
[7]) F. Hasenöhrl, Wien. Ber. (2a) **111.** 1230. 1902; **112.** 30. 1903.
[8]) J. Salpeter, Phys. Ztschr. **14.** 201. 1913.
[9]) Über Gase siehe oben p. 191.
[10]) W. Cassie, Proc. Roy. Soc. **48.** 357. 1889.
[11]) H. Pellat und P. Sacerdote, C. R. **127.** 544. 1898.
[12]) J. Dewar und J. A. Fleming, Proc. Roy. Soc. **61.** 2. 299. 316. 358. 368. 1897. Siehe jedoch die Einwände von R. Abegg, Ann. **62.** 249. 1897; **65.** 229. 923. 1898.

Substanz	$t = 15^0$	Beobachter	$t = -185^0$
Wasser	70,8*)	F. u. D.	2,42
Methylalkohol . .	34,0	Thwing	3,13
Äthylalkohol . . .	25,8	Nernst	3,11
Amylalkohol . . .	16,0	„	2,14
Ameisensäure . .	62,0	Thwing	2,41
Aceton	21,85	„	2,12
Äthyläther	4,25	Nernst	2,31
Castoröl	4,78	Hopkinson	2,19
Olivenöl	3,16	„	2,18
Schwefelkohlenstoff .	2,67	„	2,24
Anilin	7,51	Smale	2,92
Phenol	—	—	2,54
Äthylnitrat . . .	17,72	Thwing	2,73

*) $t = -7,5$.

Salzlösungen zeigen zum Teil gleichfalls die bedeutende Abnahme, zum Teil bleiben die großen ε bestehen. Ja einzelne Salze (z. B. KOH, NaOH) und manche Metalloxyde erhöhen sogar die D. K. des Eises bei so tiefer Temperatur (z. B. $\varepsilon = 133$ bei -200^0).

Ähnliche Resultate erhielten Wilson und Hopkinson[1]) beim Glyzerin.

Schaefer und Schlundt[2]) stellten dagegen beim festen Cyanwasserstoff zwischen -70^0 und -25^0 eine Abnahme um etwa $0,6\,^0/_0$ pro Grad fest (Drudesche Methode).

Gray und Dobbie[3]) fanden für die folgenden definierten englischen Gläser:

1. $43 SiO_2$, $5 PbO$, $5 Na_2O$, $3 K_2O$:
   $\varepsilon = 7,06$ bei 10^0 $\qquad \varepsilon = 7,90$ bei 130^0
2. $10 SiO_2$, $3 PbO$, $3 Na_2O$ (von Powell, London):
   $\varepsilon = 5,42$ bei 8^0 $\qquad \varepsilon = 5,69$ bei 130^0
3. Bleikaliumglas von Powell:
   $\varepsilon = 7,22$ bei 18^0 $\qquad \varepsilon = 7,42$ bei 140^0

Interessant ist die Abhängigkeit von Temperatur und Ladungsdauer, die P. Curie und Compan[4]) bei einer Crownglassorte fanden:

Ladungsdauer in Sekunden	$+13^0$	0^0	-19^0	-75^0	-185^0
10	11,25	9,47	8,44	7,09	6,49
1	9,32	8,44	7,81	7,09	6,49
$^1/_{10}$	8,04 *f* 7,75 *s*	7,75 *f* 7,52 *s*	7,42	7,09	6,49
$^1/_{20}$	7,85 *f* 7,59 *s*	7,50 *f* 7.42 *s*	7,36	7,09	6,49

f und *s* (fallend, steigend) bedeuten, daß der Wert bei der Abkühlung bzw. bei der Wiedererwärmung gemessen wurde. Es zeigt sich hier also eine Temperaturhysterese der D. K., welche wohl mit der Feldhysterese (siehe Anomalien) aufs innigste zusammenhängen dürfte. Auch die Veränderung des Temperaturganges mit der Ladungsdauer hängt offenbar mit den anomalen Erscheinungen zusammen,

[1]) Hopkinson und E. Wilson, Phil. Trans. A. vol. **189**. 109. 1897. — E. Wilson, Proc. Roy. Soc. **71**. 241. 1903.
[2]) O. C. Schaefer und H. Schlundt, Journ. phys. Chem. **13**. 669. 1909.
[3]) A. Gray und J. J. Dobbie, Proc. Roy. Soc. London 1900 [Beibl. **24**. 999. 1900].
[4]) P. Curie und Compan, C. R. **134**. 1295. 1902.

welche bei den tiefsten Temperaturen vollständig zurücktreten. Denselben Verlauf ergaben auch noch zwei andere Glassorten. Für $^1/_{20}$ Sekunde Ladedauer läßt sich ε darstellen durch $\varepsilon_0 + \alpha T$ (T abs. Temperatur), wobei:

	I.	II.	III.
ε_0 =	6,03	6,83	6,24
α =	0,00524	0,00520	0,00533

In ähnlicher Weise dürfte vielleicht die Unsicherheit zu erklären sein, die bezüglich der D. K. des Eises (siehe oben p. 209) und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur herrscht[1]). In der Nähe von 0° schwanken die Angaben zwischen 90 und 2 oder 3. Bei sehr tiefen Temperaturen (etwa — 200°) finden alle Beobachter Zahlen zwischen 2 und 3. Fleming und Dewar[2]) bei 124 Wechseln pro Sekunde fanden:

ε	t (Platin)	ε	t (Platin)
2,43	— 206	10,8	—111,0
2,42	— 197,2	23,4	— 93,7
2,42	— 182	37,8	— 77,7
2,43	— 175	46,8	— 63,8
2,59	— 164,8	57,2	— 49,0
3,43	— 149,0	59,1	— 24,5
5,02	— 136,0	70,8 (?)	— 7,5
7,38	— 120,0		

Dagegen folgt aus den Angaben von Thomas[3]) (40—80 Wechsel) unter 0° zunächst eine kleine Zunahme

t	— 2	— 3	— 5	— 8	— 9	— 12	— 15	— 18	°C
ε	93,9	94,3	93,6	96,1	95,3	95,6	96,0	96,4	

Bei — 192° findet auch er einen kleinen Wert, $\varepsilon = 3$.

Bei schnellen Schwingungen aber ist nach Behn und Kiebitz[4]) (2. Drudesche Methode) ε rund $= 2$ von — 2° bis — 190°, allerdings nur bei entweder sehr reinem oder sehr schnell gefrorenem Eis.

b) Flüssigkeiten.

Die ersten Untersuchungen rühren von Palaz[5]), Cassie[6]), Negreano[7]) her, später haben sich Ratz[8]), Heinke[9]), Tangl[10]) mit der Frage beschäftigt. Die Resultate für die Temperaturkoeffizienten weichen zum Teil bedeutend voneinander ab, wie folgende auszugsweise Zusammenstellung zeigt $\left(\beta = -\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dt}\right)$:

Benzol.

Ratz $\varepsilon = 2{,}2582 - 0{,}00164\,(t - 15)$
$\beta = 0{,}000698$ zwischen 5° und 30°

Tangl $\varepsilon = 2{,}322\,[1 - 0{,}000794\,t - 0{,}0_6259\,t^2]$
$\beta = 0{,}000804$ bei 20°

[1]) Siehe R. Abegg, Ann. **65**. 229. 1898.
[2]) J. Dewar und J. A. Fleming, Proc. Roy. Soc. **61**. 2 und 316. 1897.
[3]) P. Thomas, Phys. Rev. **31**. 278. 1910.
[4]) U. Behn und F. Kiebitz, Boltzmannfestschrift p. 610, 1904.
[5]) Palaz, Beibl. **11**. 259. 1887.
[6]) W. Cassie, Proc. Roy. Soc. **48**. 357. 1889 (ausführlich in Phil. Trans, 1890, p. 1).
[7]) D. Negreano, C. R. **114**. 875. 1892.
[8]) F. Ratz, Ztschr. f. phys. Chem. **19**. 94. 1896.
[9]) K. Tangl, Ann. **10**. 748. 1903.
[10]) C. Heinke, Elektrot. Ztschr. **17**. 483. 499. 1896.

NEGREANO $\beta = 0{,}00121$ zwischen 5° und 40°
CASSIE $\beta = 0{,}00110$ bei 20°
PALAZ $\beta = 0{,}00128$ zwischen 16° und 47°

Toluol.

RATZ $\varepsilon = 2{,}3444 - 0{,}00216\,(t - 15)$
$\beta = 0{,}000921$ zwischen 0° und 30°
TANGL $\varepsilon = 2{,}430\,[1 - 0{,}000977\,t + 0{,}0_6 4632\,t^2]$
$\beta = 0{,}000907$ bei 15°
PALAZ $\beta = 0{,}00117$ zwischen 4° und 45°
NEGREANO $\beta = 0{,}00153$ zwischen 6° und 30°

Schwefelkohlenstoff.

RATZ $\varepsilon = 2{,}6233 - 0{,}00249\,(t - 5)$
$\beta = 0{,}000966$ zwischen 5° und 37°
TANGL $\varepsilon = 2{,}676\,[1 - 0{,}000977\,t + 0{,}0_6 463\,t^2]$
$\beta = 0{,}000915$ bei 20°
PALAZ $\beta = 0{,}000728$ zwischen 3° und 17°
CASSIE $\beta = 0{,}004000$ bei 20°

Metaxylol.

TANGL $\varepsilon = 2{,}417\,[1 - 0{,}000796\,t - 0{,}0_6 1074\,t^2]$
oder $\varepsilon = 2{,}418\,[1 - 0{,}000817\,t]$

Äthyläther.

RATZ $\varepsilon = 4{,}3150 - 0{,}01857\,(t - 15)$
$\beta = 0{,}00459$ zwischen 0° und 30°
TANGL $\beta = 0{,}00430$ bei 20°

Chloroform.

RATZ $\varepsilon = 4{,}8004 - 0{,}01721\,(t - 15)$
$\beta = 0{,}003762$ zwischen 0° und 30°
TANGL $\varepsilon = 5{,}265\,[1 - 0{,}00410\,t + 0{,}00001510\,t^2 - 0{,}0_7 3329\,t^3]$
$\beta = 0.00383$ bei 20°

Anilin.

RATZ $\varepsilon = 7{,}031 - 0{,}0235\,(t - 15)$
$\beta = 0{,}00351$ zwischen 0° und 30°

Amylalkohol.

RATZ $\varepsilon = 15{,}571 - 0{,}1179\,(t - 15)$
$\beta = 0{,}00757$ zwischen 0° und 30°

Äthylalkohol.

RATZ $\varepsilon = 26{,}275 - 0{,}1499\,(t - 15)$
$\beta = 0{,}00576$ zwischen 0° und 30°
ROSA $\beta = 0{,}00460$

Petroleum.

OBOLENSKY[1]) $n = 1{,}4573 - 0{,}000367\,(t - 17)$ (für $\nu = 3{,}5 \cdot 10^8$ bis $5 \cdot 10^8$)

Olivenöl.

HEINKE $\varepsilon = 3{,}108\,[1 - 0{,}00364\,(t - 20)]$

Rizinusöl.

HEINKE $\varepsilon = 4{,}695\,[1 - 0{,}01067\,(t - 20)]$

Wasser. Die Abhängigkeit der D. K. des flüssigen Wassers von der Temperatur wurde untersucht von HEERWAGEN[2]), FRANKE[3]), ROSA[4]), THWING[5]),

[1]) N. OBOLENSKY, Phys. Ztschr. **11.** 489. 1910. Siehe oben p. 206.
[2]) F. HEERWAGEN, Ann. **49.** 272. 1893.
[3]) A. FRANKE, Ann. **50.** 163. 1893.
[4]) A. ROSA, Phil. Mag. (5) **31.** 188. 1891; Phys. Rev. **1.** 233. 1892.
[5]) C. B. THWING, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 296. 1894.

RATZ[1]), COOLIDGE[2]), PALMER[3]), VONWILLER[4]) und NIVEN[5]); die des elektrischen Brechungsindex von COHN[6]) und DRUDE[7]).

THWING findet ein Maximum bei 4°, welches jedoch von keinem anderen Beobachter wieder gefunden wurde.

HEERWAGEN stellt zwischen 4° und 20° die Formel auf

$$\varepsilon = 80{,}878 - 0{,}362\ (t - 17) \quad .$$

DRUDE findet für den Brechungsindex ($\nu = 4 \cdot 10^8$) zwischen 0° und 76° die Formel

$$n^2 = 88{,}23 - 0{,}4044\, t + 0{,}001035\, t^2 \quad .$$

Wir stellen die Resultate der verschiedenen Beobachter auszugsweise zusammen.

Tabelle über die Abhängigkeit von ε und n^2 des Wassers von der Temperatur.

HEERWAGEN $\nu = 42 - 85$		FRANKE $\nu =$ ca. 40		RATZ $\nu < 10^5$		NIVEN $\nu =$ ca. $5 \cdot 10^5$		COHN $\nu = 10^6 - 10^7$		THWING $\nu = 1{,}5 \cdot 10^7$		DRUDE $\nu = 4 \cdot 10^8$	
t	ε	t	ε	t	ε	t	ε	t	n^2	t	ε	t	n^2
4,70°	85,49	2,7°	90,68	0°	87,70	0°	90,36	9,5°	76,2	0°	79,46	0,2°	87,33
9,85	83,52	3,5	89,85	10	83,80	7	80,06	10,5	75,3	2	80,84	4,1	86,02
12,75	82,44	4,5	88,49	20	79,90	33	69,31	16,8	73,5	4	85,20	7,9	84,49
14,65	81,69	5,5	87,55	30	76,00	59,5	58,32	19,8	72,7	6	80,84	11,6	83,41
16,85	81,04	7,9	86,29			83	37,97	27,2	71,0	9	77,95	16,9	81,20
20,75	79,56	9,7	85,35					31,2	68,6	12	76,20	25,8	77,99
		11,8	84,31					35,5	67,1	15	75,50	39,7	73,44
		12,4	83,47							20	73,92	49,8	70,01
		14,5	82,63							40	69,80	59,7	67,17
		16,3	81,90							65	64,32	70,1	64,83
		18,5	81,06							80	60,50	76,8	62,86
		20,0	80,12							88	57,90		
		24	79,39										
		25,5	78,78										

PALMER, der nur den Temperaturkoeffizienten maß, findet ihn abhängig von der Frequenz. Die Werte der verschiedenen Beobachter für

$$\beta_{17} = -\frac{1}{\varepsilon_{17}} \left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)_{17} \left[\text{bzw.} \; -\frac{1}{n_{17}{}^2} \left(\frac{dn^2}{dt}\right)_{17}\right]$$

sind:

Beobachter	$\beta_{17} \cdot 10^5$	ν	t-Intervall
ROSA	375	50	3—31
COHN	445	10^6—10^7	9—35
HEERWAGEN	448	42—85	5—26
FRANKE	614	40	3—25
THWING	626	$1{,}5 \cdot 10^7$	6—20
DRUDE	451	$4 \cdot 10^8$	0—26
RATZ	632	$< 10^5$	4—30
COOLIDGE	432	$2 \cdot 10^8$	4—25
PALMER	440	60	0—16
PALMER	624	10^6	0—16
PALMER	700	$3 \cdot 10^6$	0—16

[1]) F. RATZ, Ztschr. f. phys. Chem. **19**. 94. 1896.
[2]) W. D. COOLIDGE, Ann. **69**. 135. 1899.
[3]) A. DE FOREST PALMER jr., Phys. Rev. **16**. 267. 1903.
[4]) O. U. VONWILLER, Phil. Mag. (6) **7**. 655. 1904.
[5]) C. NIVEN, Proc. Roy. Soc. **85**. 139. 1911.
[6]) E. COHN, Ann. **45**. 376. 1892.
[7]) P. DRUDE, Ann. **59**. 17. 1896.

Für eine große Zahl organischer Flüssigkeiten hat WALDEN[1]) die D. K. bei drei verschiedenen Temperaturen nach der Nernstmethode gemessen.

Flüssigkeit	t	ε_t	t'	$\varepsilon_{t'}$	t''	$\varepsilon_{t''}$
Äthylalkohol	1,5	28,8	18,5	25,4	49,2	20,8
Äthylenglykol	1	46,7	20	41,2	50,5	35,5
Benzylalkohol	1	15,8	19	13,1	49	10,4
Furfurol	1	46,9	19,5	42,0	50	34,9
Benzylcyanid	1,3	19,95	21,5	18,23	51	16,80
Benzonitril	1,5	28,6	22,4	26,2	—	—
Acetonitril	1,5	41,8	20	38,8	—	—
Propionnitril	1	31,3	21	27,5	50	24,6
Nitrobenzol	0	40,3	20,5	35,5	50,5	30,2
Nitromethan	1,5	44,8	20	39,4	—	—
Methylformiat	1	9,20	20,8	8,23	—	—
Äthylnitrat	1,1	21,2	20,7	19,6	50	16,9
Acetophenon	14	18,6	21	18,1	56	15,1
Benzophenon (flüssig)	—	—	21	13,3	63	11,3
Anisol	4	4,7	23,4	4,3	56	3,9
Äthylenchlorid	1	11,55	19,8	10,45	50	9,4
Aceton	1	23,3	22	21,2	—	—
Monochloressigsäure	—	—	20	ca. 21*)	62	20,0
Dichloressigsäure	−9	8,3	22	8,2	—	—
Dichloressigsaures Äthyl	2	11,6	22	10,3	—	—
Trichloressigsaures Äthyl	2	8,3	20,5	7,8	60	6,7
Brompropionsaures Äthyl	2	10,0	22	9,3	—	—
Symm. Diäthylsulfit	1	17,5	19,5	15,9	50,4	13,7
Asymm. Diäthylsulfit	1,2	45,5	20	41,9	—	—
Dimethylsulfat	3	58,3	21	54,8	—	—
Essigsäureanhydrid	1	22,4	18,5	20,7	—	—
Acetylchlorid	2	16,9	22	15,8	—	—
Benzylamin	1	5,5	20,6	4,6	50	4,3
Methylanilin	1,3	7,85	20,8	5,93	—	—
Dimethylanilin	2*)	4,8	20	4,48	51,8	3,9
Äthylanilin	1,5	6,3	19,8	5,9	—	—
Äthylbromid	1,4	10,5	21	9,4	—	—
Brombenzol	1,2	5,46	23,5	5,21	50	4,64
Allylchlorid	1	8,7	20	8,2	—	—
Allylbromid	1	7,4	19	7,0	—	—
Acetylentetrabromid	2,5	8,6	21,5	7,0	—	—
Tetranitromethan	5*)	2,15	23,4	2,13	—	—
Nitromethan	1,5	44,8	20	39,4	—	—
Äthylrhodanid	2,5	34,6	21	29,3	—	—
Äthylsenföl	2	23,4	21	19,5	—	—
Acetylaceton	1	25,9	18,2	23,4	—	—
Paraldehyd	—	—	20,8	14,6	52,5	11,6
Benzaldehyd	1,3	19,9	19,5	18,1	—	—
Epichlorhydrin	1,5	25,5	22	22,6	—	—
Chlorhydrin	3	37,4	19	31	—	—
Chlorschwefel	12	5,3	22	4,9	—	—

*) ganz oder teilweise fest.

Die Regel, daß Flüssigkeiten negative Temperaturkoeffizienten haben, wird dadurch als sehr allgemeingültig erwiesen[2]).

EVERSHEIM[3]) verfolgte nach der NERNSTschen Methode die D. K. von Äthyläther, SO_2, SH_2, Cl_2 in einem weiten Temperaturintervall, und zwar bis über die kritische Temperatur hinaus. Er findet unterhalb der K. T. lineare

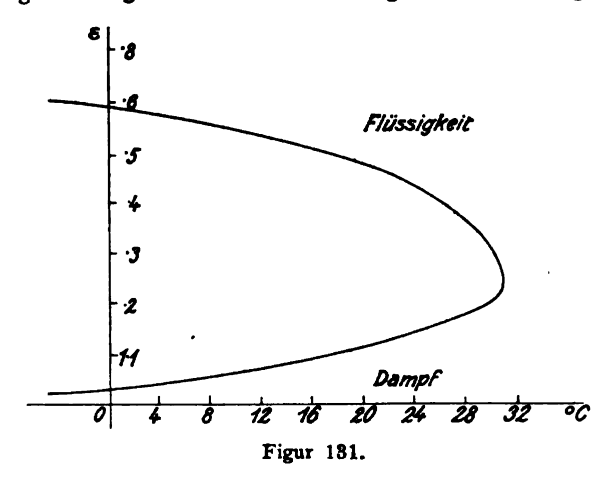
[1]) P. WALDEN, Ztschr. f. phys. Chem. **70**. 569. 1910.

[2]) Ein abnormales Verhalten zeigen nach K. F. LÖWE, Ann **66**. 400. 1898, Benzolmalonräureester und Akonitsäureester bei raschen Schwingungen ($\nu = 4 \cdot 10^8$).

[3]) P. EVERSHEIM, Ann. **8**. 539. 1902 u. **13**. 492. 1904; siehe auch K. TANGL, Ann. **10**. 765. 1903.

Abnahme, in der Umgebung der K. T. sinkt die D. K., wenn auch nicht sprunghaft, so doch sehr rasch noch weiter und bleibt oberhalb der K. T. (bei konstantem Volumen) angenähert konstant.

Noch interessanter ist eine Messungsreihe Verains[1]), der an Kohlendioxyd gleichzeitig die D. K. der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes verfolgte. Figur 131 zeigt die Grenzkurve zwischen beiden in den Koordinaten Temperatur und Dielektrizitätskonstante in der Umgebung des kritischen Punktes (2. Drudesche Methode).



Figur 131.

Bis zur Temperatur des Kohlensäureschneeäthergemisches dehnte Abegg[2]) seine Messungn an Teoluol, Amylalkohohol, Äther, Äthylalkohol und Aceton aus. Sie werden ebenso wie die von Abegg und Seitz[3]) an einigen Alkoholen und Nitrobenzol, sowie die von Drude und Heerwagen[4]) an Wasser gut dargestellt durch die empirische Formel:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{-\frac{T}{190}} .$$

Schon Linde[5]) untersuchte einige verflüssigte Gase, teils nach der Schillerschen, teils nach der Nernstschen Methode, und zwar:

Kohlendioxyd	
t	ε
−7,5	1,621
0	1,584
6,5	1,560
10	1,585
17,5	1,526

Chlor	
t	ε
−60 bis −70	2,158
−19	2,037
0	1,970
+8	1,948

Stickoxydul	
t	ε
−6	1,643
−0,5	1,600
10	1,555
14,5	1,522

Schweflige Säure	
t	ε
23	14,8

Schlundt und Schaefer[6]) untersuchten eine Reihe von Wasserstoffverbindungen, zum Teil auch im festen Zustand[7]):

[1]) L. Verain, C. R. **154.** 345. 1912. — Thèses Paris 1912, p. 82.

[2]) R. Abegg, Ann. **60.** 54. 1897.

[3]) R. Abegg u. W. Seitz, Ztschr. f. phys. Chem. **29.** 242. u. 491. 1899.

[4]) R. Abegg, Ann. **62.** 256. 1897.

[5]) F. Linde, Ann. **56.** 546. 1895.

[6]) O. C. Schaefer u. H. Schlundt, Journ. phys. Chem. **13.** 669. 1909; **16.** 253. 1912.

[7]) Weitere Literatur über die D. K. verflüssigter Gase: J. A. Fleming u. J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **60.** 358. 1896. — W. D. Coolidge, Ann. **69.** 125. 1899. — H. M. Goodwin u. M. de Kay Thompson, Phys. Rev. **8.** 38. 1899. — F. Hasenöhrl, Comm. Phys. Lab. Leiden **51.** 1900. [Beibl. **24.** 119. 1900.] — M. D. Petrowa, Journ. russ. phys. chem. Ges. **36.** 93. 1904. — M. v. Pirani, Diss., Berlin 1903. — H. Merczyng, Ann. (4) **37.** 157. 1912. [Krak. Anz. (A) 1911, p. 489.]

Substanz	t (° C)	ε	Substanz	t (° C)	ε
NH_3	+15	15,9	JH	−50	2,88
„	−50	22,7	„ (fest)	−70	3,95
PH_3	+15	(2,88)	BrH	24,7	3,82
„	−50	2,6	„	−80	6,29
AsH_3	+15	2,05	ClH	27,7	4,60
„	−50	2,58	„	−90	8,85
SbH_3	+15	(1,81)	CNH (fest)	−25	2,4
„	−50	2,58	„ „	−70	3,05
JH	21,7	2,90			

c) Die Clausius-Mosottische Formel.

Großes theoretisches Interesse knüpft sich bei der Temperaturabhängigkeit der D.K. an die Frage nach der Gültigkeit der CLAUSIUS-MOSOTTIschen Beziehung (siehe oben p. 175):

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{1}{d} = \text{konst.} \quad ,$$

die ja auch nach der Elektronentheorie in der Form:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{1}{d} = \text{konst.}$$

für jede Wellenlänge gelten soll, bei welcher der Körper nicht merklich absorbiert[1]).

LEBEDEW findet die Messungen von PALAZ[2]), FUCHS[3]) und ROSA[4]) in guter Übereinstimmung mit der Formel, ebenso stellt HASENÖHRL[5]) seine Beobachtungen an Flüssigkeiten gut durch die Formel dar, während bei festen Körpern die Abweichungen beträchtlich werden. VERAIN[6]) findet seine Messungen an Luft, gasförmiger und flüssiger Kohlensäure in weiten Temperatur- und Druckgrenzen durch sie gut dargestellt. Die Ungültigkeit der Formel für Dämpfe geht aus den Messungen BAEDECKERS hervor (siehe oben p. 191). Auch HEERWAGEN[7]) (Wasser), RATZ[8]), LINDE[9]), EVERSHEIM[10]), TANGL[11]), OBOLENSKY[12]), WALDEN[13]) finden sie zur Darstellung ihrer Beobachtungen schlecht oder nicht brauchbar. Nach M. v. PIRANI[14]) stimmt sie gut bei vollkommen durchsichtigen Festkörpern, dagegen nicht bei anderen.

---

[1]) R. LORENZ, Ann. **11.** 77. 1880; **20.** 19. 1883. — H. A. LORENTZ, Ann. **9.** 642. 1880; siehe auch H. A. LORENTZ, The theorie of electrons, p. 145, Leipzig 1909.

[2]) A. PALAZ, Journ. de phys. (2) **5.** 370. 1885.

[3]) P. FUCHS, Wien. Ber. (2) **98.** 1240. 1889.

[4]) A. ROSA, Phil. Mag. (5) **31.** 188. 1891.

[5]) F. HASENÖHRL, Wien. Ber. **105.** (IIa) 460. 1896; **106.** 69. 1897; siehe auch T. ZITKOWSKY, Beibl. **25.** 964. 1901. [Diss., Freiburg i. Sch. 1900.]

[6]) L. VERAIN, Thèses, Paris, Gauthiers-Villars 1912.

[7]) F. HEERWAGEN, Ann. **49.** 276. 1893.

[8]) F. RATZ, Ztschr. f. phys. Chem. **19.** 94. 1896.

[9]) F. LINDE, Ann. **56.** 546. 1895.

[10]) P. EVERSHEIM, Ann. **8.** 539. 1902; **13.** 492. 1904.

[11]) K. TANGL, Ann. **10.** 749. 1903.

[12]) N. OBOLENSKY, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **41.** (phys. T.) 265. 1909; Phys. Ztschr. **11.** 433. 1910.

[13]) P. WALDEN, Ztschr. f. phys. Chem. **70.** 583. 1910.

[14]) M. v. PIRANI, Diss., Berlin 1903.

Auch RUDORF[1]), der ein ausgedehntes Zahlenmaterial der Rechnung unterzogen hat, spricht sich sehr ungünstig über die Formel aus, sowohl im allgemeinen, als insbesondere bei Temperaturänderungen.

Erwähnenswert ist, daß P. DEBYE[2]) aus seiner oben erwähnten (siehe oben p. 158) kinetischen Theorie der Dielektrika eine Verallgemeinerung der CLAUSIUS-MOSOTTIschen Formel ableitet. Danach soll wenigstens für Flüssigkeiten:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{d} = \frac{a}{T} + b$$

sein, worin a und b Konstanten sind, T die absolute Temperatur bedeutet. Diese Formel stellt die Messungen von ABEGG und SEITZ (siehe oben p. 220) sehr gut dar, die natürlich mit der CLAUSIUS-MOSOTTIschen gar nicht stimmen, und enthält die letztere als Spezialfall für $a = 0$.

2. Änderung der D. K. bei Umwandlungspunkten.

Bei Umwandlungspunkten, insbesondere beim Schmelzpunkt, scheint die D. K. in den meisten Fällen eine sprungweise Änderung zu erfahren. Besonders wenn die D. K. der Flüssigkeit beträchtlich ist, fällt sie beim Erstarren auf einen viel kleineren Wert. Dies zeigten ABEGG und SEITZ[3]) bei sehr tiefen Temperaturen nach der Nernstmethode und DRUDE[4]) für eine größere Zahl organischer Flüssigkeiten bei schnellen Schwingungen.

Der letztere findet bei $\nu = 4 \cdot 10^8$:

Substanz	ε flüssig	ε fest	Substanz	ε flüssig	ε fest
Chloralhydrat	13	3,3	Oxymethylenkampfer	12,4	5,1
Ameisensäure	57,0	19,6	Dibenzolmethan	10 6	3,6
Essigsäure	6,46	4,1	Dibenzolmethan (nicht acid)	7,6	3,6
Phenol	9	4,3	Benzoylaceton	15,4	2,8
Phtalid	36	4	Acetonoxalmethylester	15,4	2,3
Diphenylmethan	2,6	2,7	Acetophenonoxaläthylester	7,9	3,3
Oxalsäuredimethylester	9,2	3,1	Acetophenonoxalmethylester	12,8	2,8
Oxymethylenbenzylcyanid	5	6	Succinylobernsteinsäureester	3,0	2,5

Auch beim Wasser tritt, wenigstens bei dieser hohen Frequenz, ein bedeutender Sprung auf[5]).

[1]) G. RUDORF, Jahrb. d. Rad. **7.** 38. 1910 (Bericht); siehe auch BATSCHINSKY, Ztschr. f. phys. Chem. **38.** 119. 1901.

[2]) P. DEBYE, Phys. Ztschr. **13.** 97. 1912 (vorläufige Mitt.); siehe auch E. SCHRÖDINGER, Wien. Ber. (2a) **121.** 1937. 1912. Nach SCHRÖDINGERs Theorie wäre die Abhängigkeit für feste Körper viel komplizierter.

[3]) R. ABEGG und W. SEITZ, Ztschr. f. phys. Chem. **29.** 242. 1899. Die D. K. des Amylalkohols fällt beim Erstarren (— 117°) von 32,85 auf 2,4, die des Methylalkohols (bei — 113°) von 64,2 auf 3,07.

[4]) P. DRUDE, Ztschr. f. phys. Chem. **23.** 267. 1897.

[5]) Siehe oben p. 216, besonders U. BEHN und F. KIEBITZ, Boltzmannfestschrift, p. 610. 1904; siehe auch F. BEAULARD, C. R. **144.** 904. 1907.



Eine Reihe weiterer Substanzen untersuchte AUGUSTIN[1]:

Substanz	ε flüssig	ε fest
m-Dinitrobenzol	20,65	2,85
1,3,5-Trinitrobenzol . . .	7,21	2.2
Norm-m-Nitrobenzaldoxim .	48,1	2,5
Iso-m-Nitrobenzaldoxim . .	59,3	2,7
α-Anisaldoxim	9,28	2,7
β-Anisaldoxim	10,9	2,7

Dagegen konnte HATTWICH[2]) bei Schwefel, Paraffin, Kolophonium, Naphtalin, Phenanthren, die er in dem Intervall 15 bis 190° nach der 2. DRUDEschen Methode untersuchte, keine Diskontinuität beim Schmelzpunkt entdecken. Schwefel zeigte in dem ganzen Intervall überhaupt keine Änderung (innerhalb etwa $1^1/_2$% Genauigkeit), Paraffin und Phenanthren beim Schmelzpunkt ein Maximum[3]), Kolophonium und Naphtalin ein Minimum. Doch ist zu bemerken, daß es sich hier durchwegs um Stoffe mit sehr kleiner D. K. handelt (alle unter 4).

Beim Benzophenon ($C_6H_5COC_6H_5$) fand WALDEN[4]) für die beiden Modifikationen, in denen es auftritt, im flüssigen Zustand dieselbe D. K., dagegen tritt beim Gefrieren der stabilen Form eine erhebliche Abnahme ein.

Flüssige (metastabile) Form.

t =	21°	63°
ε =	13,3	11,3

Stabile Form (Schmelzpunkt 48,5°).

	fest	flüssig unterkühlt			flüssig
t =	25,5°	21°	37°	46°	63°
ε =	3,1	13,2	12,5	12,2	11,2

Auch SCHLUNDT[5]) stellte ein ähnliches Verhalten bei den Halogenverbindungen der Phosphorgruppe fest.

Flüssige Kristalle zeigen bei ihren Umwandlungspunkten (Übergang vom isotrop-flüssigen in den anisotrop-flüssigen Zustand kleine Sprünge in der D. K.[6]). Die CLAUSIUS-MOSOTTIsche Relation $\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\,\frac{1}{d} = \text{konst.}\right)$ gilt für diese Sprünge.

Dagegen gilt sie in den oben angeführten Fällen (Übergang fest—flüssig) gar nicht. Beim Übergang Flüssigkeit—Dampf gilt sie zwar durchaus nicht allgemein, stellt aber doch in manchen Fällen eine so gute Annäherung dar, daß in Anbetracht der enormen Dichteänderung, die dabei stattfindet, von einer bloß zufälligen Übereinstimmung wohl nicht die Rede sein kann[7]).

[1]) H. AUGUSTIN, Diss., Leipzig 1898.
[2]) HATTWICH, Wien. Ber. **117.** (2a) 903. 1908.
[3]) Siehe auch M. v. PIRANI, Diss., Berlin 1903.
[4]) P. WALDEN, Ztschr. f. phys. Chem. **70.** 576. 1910.
[5]) H. SCHLUNDT, Journ. phys. Chem. **5.** 503. 1901; **8.** 122. 1904.
[6]) B. SPECHT, Diss., Halle a. S. 1908. — W. VAUPEL, Diss., Halle a S. 1911. [Fortschr. **64.** (2) 52. 1908 und **67.** (2) 53. 1911.]
[7]) G. RUDORF, Jahrb. d. Rad. u. Electr. **7.** 65. 1910.

3. Abhängigkeit der D.K. vom Druck und Zug.

a) Flüssigkeiten und Gase.

Bei Gasen wird die Abhängigkeit der D. K. vom Druck in sehr vollkommener Weise durch die CLAUSIUS-MOSOTTIsche Formel wiedergegeben[1]), die sich hier, außer bei sehr hohen Drucken, wegen der Kleinheit von $\varepsilon - 1$ auf die Konstanz von $\frac{\varepsilon - 1}{d}$ reduziert (siehe oben p. 192).

Bei Flüssigkeiten gilt die Formel gar nicht; und zwar ist die Zunahme der D. K. durch den Druck stets kleiner, als der Konstanz von $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{1}{d}$ entsprechen würde, besonders bei Flüssigkeiten mit hoher D. K.[2]). RATZ[3]) erhielt folgende Werte von $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$ (pro Atmosphäre) in dem Intervall von 1 bis 300 Atmosphären.

	Äther	Benzol	Anilin	Amylalkohol
$10^4 \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$	2 32	0,139	0,45	0,42

ORTVAY[4]) untersuchte eine Anzahl von Flüssigkeiten kleiner D. K. nach der von PHILIP[5]) modifizierten NERNSTschen Methode, welche die kleinen Änderungen mit erheblicher Genauigkeit zu bestimmen gestattete. Seine Resultate stellte er durch die Formel dar:

$$\varepsilon_p = \varepsilon_0(1 + \alpha p - \beta p^2) \quad .$$

Die folgende Tabelle enthält außerdem noch den Wert des mittleren Druckkoeffizienten $\gamma = \frac{\varepsilon_{500} - \varepsilon_0}{500\,\varepsilon_0}$. p ist in kg/cm² gemessen.

Flüssigkeit	t (°C)	ε_0	$\alpha \cdot 10^4$	$\beta \cdot 10^7$	$\gamma \cdot 10^4$
Äthyläther . . .	17,40	4,378	2,187	0,714	1,832
Benzol	20,00	2,285	0,603	0,164	0,525
Xylol	18,76	2,380	0,630	0,224	0,521
Toluol	19,18	2,383	0,594	0,098	0,537
Schwefelkohlenstoff .	18,91	2,638	0,726	0,133	0,659
Chloroform . . .	17,79	5,042	1,083	0,244	0,964
Paraffin	18,67	2,193	0,538	0,324	0,383
Petroläther . . .	17,07	1,912	0,778	0,227	0,669
Rizinusöl	19,05	4,656	0,674	0,122	0,614

Als Beispiel für die Ungültigkeit der CLAUSIUS-MOSOTTIschen Relation führen wir noch die Werte für Benzol im Detail an:

p	ε_p	$\frac{\varepsilon_p - 1}{\varepsilon_p + 2}$	$v = \frac{1}{d}$	$\frac{\varepsilon_p - 1}{\varepsilon_p + 2} v$
0	2,285	0,2999	1,1379	0,3412
100	2,299	0,3022	1,1271	0,3406
200	2,311	0,3041	1,1167	0,3396
300	2,323	0,3060	1,1069	0,3387
400	2,334	0,3078	1,0978	0,3379
500	2,345	0,3095	1,0893	0,3372

[1]) L. BOLTZMANN, Wien. Ber. (2) **69.** 812. 1874. — K. TANGL, Ann. **23.** 559. 1907. — A. OCCHIALINI, Rend. Linc. **14.** 613. 1905; Cim. (5) **10.** 217. 1905; Phys. Ztschr. **6.** 669. 1905 (siehe oben p. 192).

[2]) W. C. RÖNTGEN, Ann. **52.** 593. 1894.

[3]) F. RATZ, Ztschr. f. phys. Chem. **19.** 86. 1891.

[4]) R. ORTVAY, Ann. (4) **36.** 1. 1911.

[5]) J. C. PHILIP, Ztschr. f. phys. Chem. **24.** 18. 1897.

Analog verhalten sich die anderen Flüssigkeiten. ε nimmt nicht so schnell zu, als für die Konstanz des Ausdrucks notwendig wäre.

b) Feste Körper.

Den Einfluß mechanischen Zuges auf die D. K. von Glas[1]) und Kautschuk[2]) haben ERCOLINI und CORBINO untersucht. Ihre Resultate widersprechen einander. Teilweise dürfte die Verschiedenheit des Materials daran schuld sein, denn beim Kautschuk, der besonders mit Rücksicht auf die Molekulartheorien der Dielektrizität[3]) öfters studiert wurde, liegen noch andere widersprechende Angaben vor. So findet LAMPA[4]) bei Zug senkrecht zu den Kraftlinien eine Änderung der D. K. von 2,263 auf 2,727, SCHILLER[5]) von 3,67 auf 3,51.

WÜLLNER und WIEN[6]) finden eine sehr geringe Abnahme der D. K. des Glases bei Zug senkrecht zu den Kraftlinien. Der Zusammenhang der zwischen dieser Erscheinung und der Volumänderung durch Elektrostriktion (siehe diese) aus theoretischen Gründen[7]) bestehen soll, wird in befriedigender Weise durch die Erfahrung bestätigt.

ADAMS und HEAPS[8]) tordierten das Dielektrikum eines Zylinderkondensators, konnten jedoch keine Kapazitätsänderung infolge der Torsion entdecken.

4. Abhängigkeit der D. K. von anderen Faktoren.

a) Elektrische Feldstärke.

Erblickt man in der bei festen Dielektrizis fast immer vorhandenen Rückstandsbildung (siehe diese) eine Analogie zur magnetischen Hysteresis (siehe diese), so wäre zu erwarten, daß die D. K. (wie die Permeabilität der Ferromagnetika) von der Feldstärke selbst abhängt. Eine solche Abhängigkeit konnte jedoch bisher durch elektromagnetische Messungen nie mit Sicherheit festgestellt werden. Für Glimmer zeigte MATTENKLODT[9]) in einer besonderen Untersuchung, daß seine D. K. sich auch in Feldern bis zu $6 \cdot 10^5$ V/cm nicht um mehr als $\frac{1}{10^5}$ ihres Wertes ändert.

Doch ist nach LANGEVIN[10]) die elektrooptische Doppelbrechung (Kerrphänomen, siehe dieses) als eine Abweichung von der genauen Proportionalität zwischen dielektrischer Erregung und Feldstärke anzusehen, was auch zu der oben zitierten Theorie von DEBYE[11]) und SCHRÖDINGER[12]) stimmen würde.

---

[1]) G. ERCOLINI, Acc. dei Lincei (5) **7.** II. 172. 183. 1898; Nouv. Cim. (4) **8.** 306. 1898 (siehe auch G. QUINCKE, Ann. **10.** 161. 1880). — O. M. CORBINO, Acc. dei Lincei (5) **8.** II. 238. 1899. — G. ERCOLINI, Nouv. Cim. (4) **12.** 77. 1900. — L. T. MORE, Beibl. **24.** 1144. 1900.

[2]) G. ERCOLINI, Cim. (5) **2.** 297. 1901. — O. M. CORBINO, Cim. (5) **3.** 85. 1902. — G. ERCOLINI, Cim. (5) **3.** 85. 1902. — O. M. CORBINO u. P. CANIZZO, Acc. dei Lincei (5) **7.** II. 286. 1898; Nouv. Cim. (4) **8.** 311. 1898; siehe auch L. PANICHI, Nouv. Cim. (4) **8.** 89. 1898.

[3]) A. LAMPA, Wien. Ber. **104.** (2a) 681. 1895; **111.** (2a) 982. 1902. — O. WIENER, Phys. Ztschr. **5.** 332. 1904; Leipziger Ber. **61.** 113. 1909; **62.** 256. 1910. — L. SCHILLER, Diss., Leipzig [gekürzt Ann. (4) **35.** 931. 1911].

[4]) A. LAMPA, Wien. Ber. **111.** (2a) 982. 1902.

[5]) L. SCHILLER, Ann. (4) **35.** 931. 1911; siehe ferner A. EYMER, Diss., Marburg 1906, und P. VON BJERKÉN, Ann. **43.** 808. 1891.

[6]) A. WÜLLNER u. M. WIEN, Ann. (4) **11.** 619. 1903.

[7]) P. SACERDOTE, Ann. de chim. et phys. (7) **20.** 289. 1900; siehe auch A. WÜLLNER u. M. WIEN, Ann. **9.** 1217. 1902.

[8]) E. P. ADAMS u. C.W. HEAPS, Phil. Mag. (6) **24.** 507. 1912 [Beibl. **37.** 294. 1913].

[9]) E. MATTENKLODT, Ann. (4) **27.** 359. 1908.

[10]) LANGEVIN, Le Radium **7.** 249. 1910; siehe auch W. VOIGT, Gött. Nachr. 577. 1912.

[11]) P. DEBYE, Phys. Ztschr. **13.** 97. 1912.

[12]) E. SCHRÖDINGER, Wien. Ber. **121.** (2a) 1937. 1912.

b) Magnetische Feldstärke.

Trotz zahlreicher Versuche, einen Einfluß starker Magnetfelder auf die D. K. fester und flüssiger Körper festzustellen, konnte ein solcher bisher nicht entdeckt werden.

Hall[1]) untersuchte Glas, van Aubel[2]) Paraffin, Guttapercha, Gummilack, Glas und Schwefel, Palaz[3]) Paraffin, Ebonit, Kolophonium, Schwefel und einige organische Flüssigkeiten, Drude[4]) Schwefelkohlenstoff, Roberts[5]) Glas, Hartgummi und Vulkanit. Die von Kimball[6]) im Feld eines starken Elektromagneten konstatierten Änderungen werden von van Aubel auf elektrostatische Störungen durch den Spulenstrom geschoben, die sich auch bei seinen eigenen Versuchen bemerkbar machten.

Auch nach einem Einfluß auf den optischen Brechungsindex hat Koch[7]) bei festen Körpern, Flüssigkeiten und Gasen mittels einer hochempfindlichen Anordnung (Interferenzialrefraktor) vergebens gesucht. Doch ist nach Langevin[8]) die magnetooptische Doppelbrechung (siehe diese) in diesem Sinne zu deuten.

c) Einfluß von Licht und Kathodenstrahlen.

Lenard und Saeland[9]) machten bei einer lichtelektrischen Untersuchung der Erdalkaliphosphore folgende Bemerkung. In der Zuleitung zu der Belegung eines geladenen Kondensators, in dem sich der Phosphor befand, trat ein kurzer Strom auf, wenn der Phosphor mit rotem Licht bestrahlt wurde. Sie deuten dies als „aktinodielektrische“ Verschiebung im Phosphor. Ähnliches wurde von Lenard[10]) und Becker[11]) an anderen Dielektrizis bei Kathodenbestrahlung gefunden. Die Erscheinung ist wohl noch nicht genügend geklärt.

V. Beziehungen zwischen D. K. und Zusammensetzung.

1. Beziehungen zwischen D. K. und chemischer Konstitution.

Die Bemühungen zielen in erster Linie darauf, die D. K. von Verbindungen aus ihrem Aufbau zu berechnen. Ein allgemeingültiges Gesetz fehlt, doch sind Regelmäßigkeiten aufgedeckt worden, welche ziemlich große Gruppen von Verbindungen umfassen.

Nach Thwing[12]) soll die Formel gelten:

$$\varepsilon = \frac{d}{m}(a_1 \varepsilon_1 + a_2 \varepsilon_2 + \ldots) \quad .$$

Darin bedeutet d die Dichte, m das Molekulargewicht der Verbindung, $a_1, a_2 \ldots$ die Zahl der Atome oder Atomgruppen, $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \ldots$ Konstante, welche das di-

[1]) Hall, Amer. Journ. of Science (3) **20.** 161. 1880.
[2]) E. van Aubel, Bull. Acad. Science Belgique (3) **10.** 609. 1885; **12.** 280. 1886; Arch. de Genève (4) **5.** 142. 1898; siehe auch Wiedemann, Elektrizität **3.** 1022. 1895.
[3]) M. A. Palaz, Arch. d. Genève (3) **17.** 287 u. 414. 1887.
[4]) M. P. Drude, Ann. **52.** 498. 1894.
[5]) E. C. Roberts, Phys. Rev. **12.** 50. 1901.
[6]) M. A. S. Kimball, Proc. Amer. Acad. **13.** I. p. 193. 1885.
[7]) K. R. Koch, Ann. **63.** 132. 1897.
[8]) Langevin, Le Radium **7.** 249. 1910; siehe auch W. Voigt, Gött. Nachr., p. 577. 1912.
[9]) P. Lenard u. Sem Saeland, Ann. (4) **28.** 476. 1909.
[10]) P. Lenard, Ann. **64.** 288. 1898.
[11]) A. Becker, Ann. **13.** 394. 1904.
[12]) C. B. Thwing, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 297. 1894; siehe auch S. Pagliani, Gaz. chim. ital. **23.** 537. 1893. [Beibl. **17.** 842. 1080. 1893.]

elektrische Verhalten der letzteren charakterisieren. Nach THWING ist zu setzen für:

	ε		ε		ε
H	2,6	OH	1356	CH_2	41,6
C	31,2 = 2,6 × 12	CO	1520	CH_3	46,8
O	41,2 = 2,6 × 16	COH	970	S	2,6 × 32,2
X	2,6 × m_ε	NO_2	3090		

Doch hat WALDEN[1]) gezeigt, daß die Formel für manche Körper zu gänzlich falschen Werten führt (z. B. $\varepsilon \sim 100$ statt $\varepsilon \sim 2$). TRAUBE[2]) schränkt die Beziehung dahin ein, daß für einzelne Körperklassen $\frac{m}{d}(\varepsilon - 2{,}6\,d)$ konstant ist, wobei jedoch die Konstante für verschiedene Körperklassen zwischen 0 und 30 variiert.

WALDEN[3]), dessen eingehenden Studien die Frage die meiste Förderung verdankt, gelangt zu dem schon früher von EGGERS[4]) geäußerten Schluß, daß die Dielektrizität nicht eine rein additive Eigenschaft ist, sondern daß die Atome und Atomgruppen eines Moleküls ihre dielektrischen Eigenschaften wechselseitig erheblich beeinflussen. Hohe D. K. werden durch gewisse elektronegative Radikale, und zwar durchwegs Kombinationen polyvalenter Elemente untereinander, ferner durch die Halogene (siebenwertig!) hervorgerufen. Es sind dies:

I. OH, NO_2, CO (bzw. $\overset{H}{\overset{|}{C}}O$, $\overset{|}{\underset{|}{C}}{=}O$, COOH), SO_2.

II. CN, SCN, NCS (Isorhodan), NH_2.

III. F, Cl, Br, J.

WALDEN nennt diese Gruppen Dielektrophore. Beispiele: Wasser $\varepsilon \sim 80$, Methylalkohol $\varepsilon \sim 35$, Cyanwasserstoff $\varepsilon \sim 95$, CH_3NO_2 $\varepsilon \sim 40$, im Vergleich mit der niedrigen D. K. der Kohlenwasserstoffe. — Doch spielt noch ein zweites Moment bei der Erzeugung dieser hohen D. K. mit; denn Ersatz aller Wasserstoffatome durch dielektrophore Gruppen führt zu Körpern mit sehr kleiner D. K., ebenso die Verbindung zweier solcher Gruppen zu einem Molekül. Beispiele: O_2 $\varepsilon = 1{,}49$ (bei -182^0), Br_2 $\varepsilon = 3{,}18$, $(CN)_2$ $\varepsilon = 2{,}5$, $C(NO_2)_4$ $\varepsilon = 2{,}13$, CCl_4 $\varepsilon = 2{,}25$.

Die zweite Radikalart, die notwendig ist, damit die Wirkung des Dielektrophors zur Geltung kommt, nennt WALDEN Dielektrogene. Es sind die elektropositiven Gruppen:

$$H, CH_3, CH_5 \ldots C_6H_5 \ldots$$

also Wasserstoff und die Alkyl- und Allylreste. Einführung eines Radikals der einen Art in einen Körper, der nur Radikale der anderen Art enthält, erhöht die D. K. bedeutend. Dagegen setzt die Einführung eines zweiten, dritten, ... solchen Radikals die D. K. immer mehr herab[5]), z. B.:

	Benzol		Nitrobenzol		Dinitrobenzol		Trinitrobenzol
	C_6H_6	→	$C_6H_5NO_2$	→	m-$C_6H_4(NO_2)_2$	—	s-$C_6H_3(NO_2)_3$
$\varepsilon =$	2,26		36,5		20,7		7,2

[1]) P. WALDEN, Ztschr. f. phys. Chem. 70. 584. 1910.
[2]) J. TRAUBE, Grundriß der phys. Chem.. p. 137. 1904.
[3]) P. WALDEN, Ztschr. f. phys. Chem. 54. 129. 1906; 46. 103. 1903; 70. 569. 1910.
[4]) H. E. EGGERS, Journ. Phys. Chem. 8. 14. 1904.
[5]) Siehe auch H. E. EGGERS, l. c.

oder:

Essigsäure		Monochloressigsäure		Dichloressigsäure		Trichloressigsäure
CH_3COOH	→	$CH_2ClCOOH$	→	$CHCl_2COOH$	→	CCl_3COOH
$\varepsilon \sim 7$		20		7,8		4,6

Die Einführung eines zweiten anderen Dielektrophors superponiert sich aber oft der Wirkung des ersten, z. B.:

$$CH_3C{\lt}\begin{matrix}H\\OH\\H\end{matrix} \longrightarrow CH_3C{\lt}\begin{matrix}H\\OH\\CN\end{matrix} \quad \text{(Milchsäurenitril)}$$

$$\varepsilon = 21{,}7 \qquad\qquad \varepsilon = 37{,}7$$

oder:

$$HC{\lt}\begin{matrix}H\\OH\\H\end{matrix} \longrightarrow HC{\lt}\begin{matrix}H\\OH\\CN\end{matrix} \quad \text{(Glykolsäurenitril)}$$

$$\varepsilon = 32{,}5 \qquad\qquad \varepsilon = 67{,}9$$

Oft gelingt es WALDEN, quantitative Regelmäßigkeiten bei Einführung solcher Gruppen in ähnlich gebaute Verbindungen zu erkennen und so die D. K. vorauszuberechnen, wobei verschiedene Derivationswege zu übereinstimmenden Resultaten führen.

Bezüglich der interessanten Kombinationen über den Zusammenhang der D. K. mit anderen physikalischen Eigenschaften (Dissoziationskraft, Siedetemperatur, Oberflächenspannung, Verdampfungswärme, Binnendruck) müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen[1]).

In den homologen Reihen der Fettkörper nimmt nach TERESCHIN[2]) die D. K. ab. Dagegen ist in der homologen Reihe des Benzols nach TOMASZEWSKI[3]) das umgekehrte der Fall. Mit der D. K. von Isomeren hat sich P. BÖHM[4]) beschäftigt. Stereoisomere Verbindungen wurden von STEWART[5]) nach der DRUDEschen Methode untersucht. Er konnte bei d-Limonen und Dipentan, d-, l- und i-Pinen, d-, l- und i-Kamphen keinen Unterschied der D. K. entdecken.

SCHMIDT[6]) findet, daß bei Blei- und Thalliumsalzen die hohe D. K. durch das Metall bedingt ist. Dagegen zeigt elektrolytisch hergestelltes Titanoxyd ($\varepsilon = 7{,}7$) nicht die hohe D. K. des natürlichen (Rutil, $\varepsilon = 117$)[7]).

Für Metalloide gibt DOBROSERDOW[8]) die Regel an, daß ε in den Horizontalreihen des periodischen Systems mit der Valenz in den Vertikalreihen mit dem Atomgewicht zunimmt.

[1]) Siehe auch OBACH, Phil. Mag. (5) **32**. 113. 1891. — C. L. SPEYERS, Sill. Amer. Journ. (4) **16**. 61. 1903. [Chem. Zentralbl. **2**. 411. 1903.] — J. H. MATHEWS, Journ. phys. Chem. **9**. 641. 1905. [Amer. Chem. Soc. Buffalo June 22. 1905.] — E. v. AUBEL, Journ. de Phys. (3) **5**. 72. 1896.

[2]) S. TERESCHIN, Ann. **36**. 792. 1889; siehe auch J. C. PHILIP, Ztschr. f. phys. Chem. **24**. 37. 1897.

[3]) F. TOMASZEWSKI, Ann. **33**. 33. 1888.

[4]) P. BÖHM, Diss., Halle 1911.

[5]) A. W. STEWART, Journ. Chem. Soc. **93**. 1059. 1908.

[6]) W. SCHMIDT, Ann. **11**. 114. 1903.

[7]) Von anderen Arbeiten, in denen konstitutive Einflüsse erörtert werden, seien noch angeführt: H. LANDOLT u. H. JAHN, Ztschr. f. phys. Chem. **10**. 289. 1892. — H. JAHN u. G. MÖLLER, Ztschr. f. phys. Chem. **13**. 385. 1894. — R. LADENBURG, Ztschr. f. Elektrochem. **7**. 815. 1901. — H. SCHLUNDT, Journ. phys. Chem. **5**. 157. 503. 1901; **8**. 122. 1904.

[8]) D. DOBROSERDOW, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **41**. (chem. T.) 1164. 1909. [Fortschr. **65**. (2) 45. 1909.]



Nach R. LANG[1]) soll für Gase die Gleichung gelten:

$$\frac{\varepsilon - 1}{S} = \text{konst.} = 123 \cdot 10^{-6} \quad .$$

S ist die Summe aller Atomvalenzen des Gasmoleküls. Aber nach DOBROSERDOW[2]) gilt diese Beziehung zwar für H_2, CO, CO_2, N_2O, CH_4, C_2H_4, jedoch nicht allgemein.

Für die anomale Dispersion und Absorption schloß DRUDE[3]), daß dieselbe durch das Auftreten gewisser Atomgruppen im Molekül, namentlich der Hydroxylgruppe bedingt ist. COLLEY[4]) und OBOLENSKY[5]) haben dann für die Methylgruppe nachgewiesen, daß sie einen ganz bestimmten Dispersionsstreifen erzeugt (gemeinsam dem Toluol, Aceton und kaukasischen Petroleum). Auch die Homologen Benzol und Toluol haben zwei Dispersionsstreifen gemeinsam (siehe Dispersion).

2. Mischungen.

a) Mischungsregeln.

Eine allgemeingültige Mischungsregel für die D. K. besteht nicht, offenbar deshalb, weil in vielen Fällen molekulare Anlagerung der Konstituenten stattfindet. Hierfür sprechen die Resultate THWINGS[6]), der Mischungen von Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol, Glyzerin und Essigsäure mit Wasser, ferner von Methyl- mit Äthylalkohol untersuchte. Die Kurven, welche die D. K. als Funktion des Gewichtsprozentgehaltes geben, zeigen bei den Wassermischungen Spitzen, und zwar ausnahmslos bei molekularen Mischverhältnissen. Die D. K. des Alkoholgemisches liegt unterhalb der linearen Mischregel.

LINEBARGER[7]) untersuchte 10 Mischungen organischer Flüssigkeiten mit dem NERNSTschen Apparat und fand durchwegs Abweichungen von der linearen Mischregel, aber keine deutlichen Knicke. Im allgemeinen ist die D. K. der Mischung kleiner als die berechnete. Nur bei Äther—Benzol, Äther—Schwefelkohlenstoff war sie größer.

DRUDE[8]) teilt die D. K. von Benzol—Aceton und Benzol—Wasser nebst den Temperaturkoeffizienten als Eichflüssigkeiten für seine sogenannte zweite Methode mit. Die THWINGschen Knicke fand er nicht, vielmehr bei Wasser—Methylalkohol, Wasser—Propionsäure gute Übereinstimmung mit der Gesellschaftsrechnung (Gewichtsprozente)[9]). Bei der theoretisch rationelleren Berechnung nach Volumprozenten sind die Abweichungen größer.

SILBERSTEIN[10]) findet bei Mischungen von Benzol mit Phenylacetat, die keine Volumkontraktion zeigen, die unter dieser Voraussetzung thermodynamisch abgeleitete Mischregel:

$$\varepsilon = \frac{\Sigma \varepsilon_i V_i}{\Sigma V_i}$$

---

[1]) R. LANG, Ann. **56.** 534. 1895.

[2]) D. DOBROSERDOW, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **41.** (chem. T.) 1385. 1909. [Fortschr. **65.** (2) 46. 1909.]

[3]) P. DRUDE, Ztschr. f. phys. Chem. **23.** 318. 1897; Ann. **60.** 500. 1897.

[4]) A. R. COLLEY, Ph. Ztschr. **11.** 324. 1910.

[5]) N. OBOLENSKY, Ph. Ztschr. **11.** 433. 1910.

[6]) C. B. THWING, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 293. 1894. Ältere Untersuchungen: E. COHN u. L. ARONS, Ann. **28.** 465. 1886; **33.** 23. 1888. BOUTY, C. R. **114.** 1421. 1892.

[7]) C. E. LINEBARGER, Ztschr. f. phys. Chem. **20.** 131. 1896.

[8]) P. DRUDE, Ztschr. f. phys. Chem. **23.** 288. 1897.

[9]) Über Alkohol—Wasser siehe auch R. ABEGG, Ann. **60.** 54. 1897.

[10]) S. SILBERSTEIN, Ann. **56.** 677. 1895.

gut bestätigt (V_i sind die Teilvolumina). Ehrenhaft[1]) hat gezeigt, daß dieselben Überlegungen, falls Kontraktion stattfindet, zu der Formel führen:

$$\varepsilon = \frac{\Sigma \varepsilon_i V_i}{V} ,$$

worin V das wirkliche Volum der Mischung ist. Sie gibt in solchen Fällen eine bessere Annäherung als die Silbersteinsche.

Philip[2]) prüft die oben (p. 175) aus der Elektronentheorie abgeleitete Clausius-Mosottische Mischformel. Sie stimmt sehr schlecht, besser stimmt eine andere, nur durch Analogie mit der Optik begründete, in der an Stelle des Clausius-Mosottischen Ausdruckes $\frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{d}$ tritt (analog $\frac{n-1}{d}$ in der Optik)[3]). Auch Rudolfi[4]) findet sie bei Konglomeraten und Mischkristallen gut erfüllt[5]).

b) Kleine Zusätze. Salzlösungen.

Kleine Zusätze fremder Körper beeinflussen die D. K. in manchen Fällen bedeutend, in anderen fast gar nicht. Während z. B. nach Lenert[6]) die D. K. der Bleihaloide sehr von ihrer Reinheit abhängt, wird die der Erdalkaliphosphore durch den Zusatz des Schwermetalles nicht merklich geändert.[7])

Eine ganz eigenartige Abhängigkeit des elektrischen Brechungsindex vom Mischungsverhältnis fand Colley[8]) bei 95—100 $^0/_0$igem Alkohol. n nimmt bei geringem Zusatz von Wasser zu absolutem Alkohol sehr stark zu (um etwa 10 $^0/_0$ für weniger als 1 $^0/_0$ Wassergehalt), dann wieder sehr stark ab, bleibt dann bei weiterem Wasserzusatz konstant. Dann folgt wieder ein solcher „Buckel". Zwischen 0 und 5 $^0/_0$ Wassergehalt fand er 5 solche Buckel. Die Konzentrationen, bei denen sie auftreten, sind unabhängig von der Wellenlänge und von der Temperatur, es handelt sich also wohl um verwickelte molekulare Umlagerungen.

Besonderes Interesse verdient der Einfluß kleiner Mengen elektrolytisch leitender Salze auf die D. K. des Wassers. Denn da sie das Leitvermögen bedeutend erhöhen, kann die nur vom rein mathematischen Standpunkt richtige Behauptung, daß ein Leiter als Dielektrikum mit der D. K. ∞ aufgefaßt werden könne, hier leicht zu einem Mißverständnis führen.

Cohn[9]) bestimmte den elektrischen Brechungsindex von wässerigen Kochsalzlösungen bis zu einem Leitvermögen σ von ca. $5 \cdot 10^{-8}$ des Quecksilbers. Er fand einen Zuwachs des n^2 gegen destilliertes Wasser ($\sigma = 7{,}4 \cdot 10^{-10}$) von etwa 7 $^0/_0$.

---

[1]) F. Ehrenhaft, Wien. Ber. **111.** (2a) 1549. 1902.

[2]) J. C. Philip, Ztschr. f. phys. Chem. **24.** 18. 1897.

[3]) Nach Philips Untersuchungen scheinen bei sehr verdünnten Lösungen vielleicht einfachere Verhältnisse vorzuliegen; siehe auch Bouty, C. R. **114.** 1421. 1892. Bei Gasen (siehe diese), wo wegen der Kleinheit von $\varepsilon - 1$ alle derartigen Formeln zusammenfallen, wurden sie durch Tangl in einem Falle bestätigt.

[4]) E. Rudolfi, Ztschr. f. phys. Chem. **66.** 705. 1909.

[5]) Über die D. K. binärer Gemische siehe ferner D. Dobroserdow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **44.** (chem. T.) 1. 396. 1912. — A. Schulze, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 77. 1912.

[6]) A. Lenert, Verh. D. Phys. Ges. **12.** 1051. 1910; siehe auch Graetz u. Fomm, Ann. **54.** 626. 1895.

[7]) B. Winawer, Diss., Heidelberg 1909. [Beibl. **34.** 1091. 1910.]

[8]) A. R. Colley, Phys. Ztschr. **10.** 663. 1909; siehe auch E. Marx, Ann. **66.** 616. 1898.

[9]) E. Cohn, Ann. **45.** 375. 1892.

SMALE[1]) fand nach der oben p. 184 beschriebenen Methode folgende D. K.-Werte in bezug auf Wasser:

Normalgehalt	KCl	HCl	$CuSO_4$	Mannitborsäurelösung
0,001	1,013	0,990	—	—
0,002	1,018	1,033	1,012	—
0,005	1,034	1,064	1,017	—
0,008	1,070	1,090	1,050	—
0,010	1,113	1,126	1,086	—
0,020	—	—	1,128	—
0,030	1,160	—	—	—
0,050	—	—	1,155	—
0,333	—	—	—	1 007
0,666	—	—	—	1,019

DRUDE[2]) dagegen fand bis zur Leitfähigkeit $\sigma = 5 \cdot 10^{-7}$ (Hg = 1) nur Änderungen von weniger als 1% im elektrischen Brechungsindex des Wassers durch Salzzusatz, bei höherer Leitfähigkeit (bis zu $\sigma = 38 \cdot 10^{-7}$) eine bedeutende Abnahme (bis zu 10%). Rohrzuckerlösungen zeigen bei höherer Konzentration einen bedeutend kleineren Brechungsindex und anomale Absorption. — Daß für sehr verdünnte Lösungen (von nur dem 5—6 fachen Leitvermögen des reinen Wassers) noch keine Änderung zu bemerken ist, wurde auch durch COOLIDGE[3]) und PALMER[4]) bestätigt ($CuSO_4$ und KCl)[5]).

c) Mechanische Gemenge.

Für eine Emulsion von Wasser in einem Chloroform-Benzolgemisch von gleicher Dichte fand MILLIKAN[6]) gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Werten der D. K. unter der Annahme, daß sich die Wasserkügelchen dabei als vollkommen leitende Partikel nach der CLAUSIUS-MOSOTTIschen Theorie verhalten. — Weichen dagegen die eingelagerten Teilchen von der Kugelgestalt ab (z. B. Pulver mit Luft gemischt), so hängt die D. K. von der Form und Lagerung der Teilchen ab[7]).

[1]) F. SMALE, Ann. **60.** 627. 1897.
[2]) P. DRUDE, Ann. **59.** 61. 1896.
[3]) W. D. COOLIDGE, Ann. **69.** 134. 1899.
[4]) A. DE FOREST PALMER jr., Phys. Rev. **14.** 38. 1902; siehe auch E. LECHER, Ann. **42.** 152. 1891 u. E. B. ROSA. Phil. Mag. (5) **31.** 188. 1891.
[5]) Über Lösungen siehe noch H. E. EGGERS, Journ. phys. Chem. **8.** 14. 1904. — P. WALDEN, Bull. Petersbourg 1912, pp. 305, 1055.
[6]) R. MILLIKAN, Ann. **60.** 376. 1897. Ähnliche Versuche mit mechanischen Gemengen: V. BOCCARA u. M. PANDOLFI, Nuov. Cim. (4) **9.** 254. 1899. — F. BEAULARD, C. R. **119.** 268. 1894; **129.** 149. 1899. — F. HLAWATI, Wien. Ber. **110.** (2a) 454. 1901.
[7]) E. FICKER, Ann. (4) **31.** 365. 1910; siehe auch C. B. THWING, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 286. 1894. — K. KIESSLING, Diss., Greifswald 1902. — W. SCHMIDT, Ann. **11.** 114. 1903.

Die Anomalien der dielektrischen Erscheinungen.

Von E. v. SCHWEIDLER.

(Die Literatur ist bis Ende 1912 berücksichtigt.)

1. Einleitung.

Obwohl im Sprachgebrauche der experimentellen Physik und der Elektrotechnik die Ausdrücke „Dielektrikum" und „Isolator" häufig als Synonyme verwendet werden, sind doch die Erscheinungen, welche auf der Übereinanderlagerung von dielektrischer Verschiebung oder Polarisation und Leitung in einem Dielektrikum beruhen, als normale, bereits seit MAXWELL theoretisch klargestellte zu betrachten.

Steht man auf dem Standpunkte einer phänomenologischen Darstellungsart, die die MAXWELLschen Gleichungen als Grundlage verwendet, so ist ein homogenes und isotropes Dielektrikum in seinem Verhalten charakterisierbar durch Angabe von zwei Materialkonstanten, der Dielektrizitätskonstante ε und der spezifischen Leitfähigkeit σ. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, die durch die Formel $\Theta = \frac{\varepsilon}{4\pi\sigma}$ definierte sogenannte „Relaxationszeit" einzuführen. Entsprechend dem allgemeinen Schema für die theoretische Behandlung anisotroper Medien sind gegebenenfalles verschiedene Werte von ε und σ für die verschiedenen Richtungen einzusetzen. Aus einer gegebenen Verteilung des elektrischen Feldes lassen sich dann im Prinzip die Gesetze der räumlichen und zeitlichen Verteilung der wahren und freien Ladungen und des — im allgemeinen aus einem Verschiebungs- und einem Leitungsstrome bestehenden — totalen elektrischen Stromes und weiter die Energieumwandlungen ableiten, die entweder reversibel sind (durch Feldstärke und Verschiebung bestimmte Energiedichte im Medium) oder irreversibel (Umwandlung in Wärme bei der Leitung).

Vom Standpunkte einer atomistischen Auffassung aus werden die Gleichungen der phänomenologischen Theorie zu Sätzen, die sich auf statistische Mittelwerte über hinreichend große Räume und Zeiten beziehen, mit dieser Einschränkung aber ihre Gültigkeit behalten.

Neben den Erscheinungen in Dielektrikas, die sich aus den Grundgleichungen und aus der Annahme bestimmter Werte der beiden Materialkonstanten ableiten lassen, gibt es eine Reihe von solchen, die sich der allgemeinen Theorie nicht unterordnen und daher als anomale bezeichnet werden.

Die folgende Darstellung gibt zunächst eine Übersicht [Abschnitte 2, 3 und 4] über die Hauptformen der anomalen Erscheinungen; als solche werden unterschieden: a) Erscheinungen im konstanten oder langsam veränderlichen Felde, bestehend im Auftreten elektrischer Ströme (anomaler Ladungs- und Entladungsstrom) mit bestimmten Gesetzen ihres zeitlichen Verlaufes sowie ihnen entsprechender Ladungen (Rückstandsladung); b) Erscheinungen im Wechselfelde, bestehend in Energieverlusten (Umwandlung in Wärme), Auftreten von anomalen Werten der Phasendifferenz zwischen Strom und Spannung sowie in der Abhängigkeit der scheinbaren D.K. und der scheinbaren Leitfähigkeit — somit auch der Kapazität und des Widerstandes eines Kondensators — von der Frequenz; c) Erscheinungen im relativen Drehfelde, bestehend im Auftreten von ponderomotorischen Kräften (Drehungsmomenten) und dadurch bedingten Rotationen.



Neben diesen drei Hauptformen wäre als vierte anomale, d. h. in ihrer tatsächlich beobachteten Größe und Abhängigkeit von der Schwingungszahl den Grundgleichungen nicht entsprechende Erscheinung noch die Dispersion und Absorption elektromagnetischer Wellen zu nennen; doch als selbstständige Erscheinungsgruppe, die ihre theoretische Erklärung auf atomistischer Grundlage gefunden hat, ist sie hier nicht berücksichtigt (vgl. hierüber E. SCHRÖDINGER, Dielektrizität, der vorhergehende Artikel dieses Bandes).

Der folgende Abschnitt [5] zeigt, welcher Zusammenhang theoretisch zwischen den oben besprochenen Hauptformen anomaler Erscheinungen besteht. Nach einer Übersicht über die theoretischen Erklärungsversuche [Abschnitt 6] folgt die eingehendere Behandlung der drei wichtigsten Arten, nämlich die Zurückführung auf Anomalien der Struktur, der Leitung oder der dielektrischen Verschiebung [Abschnitte 7, 8, 9].

Dabei sind wieder die beiden Standpunkte der phänomenologischen und der atomistischen Auffassung unterschieden.

Im letzten Abschnitte [10] folgt eine Zusammenfassung der theoretischen Ergebnisse und ihrer experimentellen Begründung.

2. Erscheinungen im konstanten oder langsam veränderlichen Felde.

Von den Belegungen eines Kondensators sei die eine dauernd geerdet, die andere werde zuerst ebenfalls lange Zeit auf dem Potentiale Null gehalten, zur Zeit $t = 0$ aber mit einem Punkte konstanten Potentiales E_0 verbunden. In den Zuleitungen zu den Belegungen entsteht dann ein elektrischer Strom $I_1(t)$, dessen zeitlicher Verlauf empirisch festgestellt werden kann.

Für ein normales Dielektrikum läßt sich $I_1(t)$ theoretisch vorausberechnen; dieser „normale Ladungsstrom" kann in zwei Bestandteile zerlegt werden: den „normalen Verschiebungsstrom" i_1 und den „normalen Leitungsstrom" a_1.

Für i_1 gilt die bekannte Differentialgleichung:

$$L\frac{d^2 i_1}{dt^2} - W\frac{d i_1}{dt} + \frac{1}{C} i_1 = 0 \quad ,$$

worin L die Selbstinduktion, W den Widerstand der Zuleitung und C die aus den Dimensionen und der D.K. ε berechenbare Kapazität bezeichnet. Die Lösung dieser Differentialgleichung ergibt bekanntlich, daß $i_1(t)$ entweder eine periodische Funktion mit abnehmender Amplitude ist oder aperiodisch gedämpft auf Null absinkt, je nachdem der Ausdruck $\left[L - \frac{1}{4} C W^2\right]$ positiv oder negativ ist. Für $t = \infty$ wird in jedem Falle $i_1(\infty) = 0$, und die Ladungen der beiden Belegungen erhalten den Absolutbetrag:

$$Q = \int_0^\infty i_1(t)\,dt = C E_0 \quad .$$

Durch passende Wahl der Zuleitungen (kleine Selbstinduktion und kleiner Widerstand) läßt sich stets erreichen, daß der normale Ladungsvorgang bereits nach einem sehr kleinen Bruchteile einer Sekunde praktisch beendet ist. Dem normalen Verschiebungsstrome übergelagert ist ein Leitungsstrom a_1; abgesehen von dem sehr kurzen Zeitintervalle, das zur Herstellung des stationären Zustandes notwendig ist, und in dem der Wert von a_1 von der jeweiligen Potentialdifferenz der Belegungen und der Selbstinduktion der Zuleitungen abhängt, ist daher a_1 eine durch die Dimensionen und die Leitfähigkeit des Dielektrikums bestimmte Konstante, und zwar:

$$a_1 = \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon} C E_0 = \Theta Q \quad .$$

In analoger Weise, nur mit entgegengesetzter Richtung, verläuft der normale Entladungsstrom $I_2(t)$, wenn nach Erreichen des stationären Zustandes die Belegungen des Kondensators kurzgeschlossen werden. Da $E = 0$ ist, verschwindet der Leitungsstrom, und es ist der Verschiebungsstrom $i_2(t) = - i_1(t)$, falls in beiden Fällen die Zeit t vom Momente des Beginnes der Ladung oder Entladung an gezählt wird.

Dieser theoretisch vorausberechenbare Ablauf des Ladungs- und des Entladungsvorganges zeigt sich aber nur in wenigen Fällen verwirklicht, z. B. wenn Vakuum oder ein Gas das Dielektrikum bildet. Bei der Anwendung flüssiger oder fester Dielektrika zeigen in der Regel die Ladungs- und Entladungsströme nicht nur innerhalb eines sehr kurzen — durch geeignete Wahl der Zuleitung unter jeden beliebigen Wert herabsetzbaren — Zeitintervalles eine Abnahme, sondern diese ist durch lange Zeit (unter Umständen tage- oder selbst jahrelang) messend zu verfolgen. Dabei stellt sich der stationäre Zustand bezüglich des Potentiales der Belegungen nach denselben Gesetzen wie im früheren Falle her, d. h. die Ladung und Entladung erfolgt oszillatorisch oder aperiodisch gedämpft in praktisch unendlich kurzer Zeit.

Man kann also den Strom zerlegen in die Bestandteile:

$$I_1(t) = i_1(t) + a_1 + y_1(t) \quad ,$$
$$I_2(t) = i_2(t) + y_2(t) \quad .$$

Dem normalen Ladungs-(Entladungs-)strome übergelagert ist ein anomaler, der bei konstanter Potentialdifferenz und daher konstanter Feldstärke eine zeitliche Veränderung aufweist und daher weder als normaler Leitungs- noch als normaler Verschiebungsstrom aufgefaßt werden kann.

Die durch den normalen Bestandteil i_1 oder i_2 transportierte Elektrizitätsmenge Q, also die dem Kondensator praktisch momentan zugeführte oder entzogene Ladung, bezeichnet man häufig als „disponible Ladung", den durch $Q = CE_0$ bestimmten Wert der Kapazität als „wahre" oder auch „geometrische" Kapazität.

Je nach der Art der Beziehungen zwischen dem anomalen Ladungsstrom $y_1(t)$ und dem anomalen Entladungsstrom $y_2(t)$ lassen sich scharf zwei Typen des anomalen Stromes unterscheiden: A. der irreversible anomale Strom, bei dem $y_2(t)$ verschwindet oder wenigstens in erster Annäherung gegen $y_1(t)$ vernachlässigt werden kann; B. der reversible anomale Strom, bei dem analog wie für den normalen Verschiebungsstrom die Beziehung gilt:

$$y_2(t) = - y_1(t) \quad .$$

Im folgenden sollen die wichtigsten Ergebnisse über die Gesetze des anomalen Stromes zusammengestellt werden.

A. Der irreversible anomale Strom.

Der Vorgang ist irreversibel bezüglich des Elektrizitätstransportes, der durch $y_1(t)$ bewirkt wurde, und zugleich bezüglich der Energieumwandlung; denn während der Dauer des Ladungsstromes wurde eine Stromarbeit geleistet, die durch $E_0 . \int\limits_0^\infty y_1(t)\, dt$ gegeben ist, und eine ihr entsprechende Wärmemenge im Dielektrikum erzeugt.

Dieser Typus wird hauptsächlich bei flüssigen Dielektrikas beobachtet, bisweilen auch bei festen Stoffen wie Papier, wobei möglicherweise aufgesaugte Flüssigkeiten eine Rolle spielen.

Die wichtigsten Ergebnisse der zahlreichen Experimentaluntersuchungen[1]) sind folgende:

Die Abnahme der Stromstärke mit der Zeit erfolgt oft sehr langsam, im allgemeinen wird der konstante Endwert um so früher erreicht, je höher die Spannung, bzw. die Feldstärke ist; wird nach längerer Dauer des Stromdurchganges bei einer bestimmten Spannung E_1 diese auf einen kleineren Wert E_2 herabgesetzt, so tritt häufig nach dem der plötzlichen Spannungserniedrigung entsprechenden Abnahme dann ein Wiederansteigen der Stromstärke ein.

Das Gesetz des zeitlichen Verlaufes des irreversiblen anomalen Stromes läßt sich häufig durch die empirische Formel darstellen: $y_1(t) = B \cdot t^{-m}$.

Der naheliegenden Annahme, den konstanten Endwert a_1 als normalen Leitungsstrom und nur den zeitlich veränderlichen Teil $y_1(t)$ als übergelagerten anomalen Strom aufzufassen, widerspricht die Tatsache, daß auch der konstante Endwert sogenannte „Abweichungen vom Ohmschen“ Gesetze“ zeigt. Bei Anwendung verschiedener Spannungen E ist der Endwert a_1 im allgemeinen nicht E proportional, sondern steigt langsamer als die Spannung an (Koller, Hamburger, Warburg, Schweidler, Gädeke l. c.); in manchen Fällen ist es sogar gelungen, bei hinreichender Spannung einen Sättigungsstrom' wie in ionisierten Gasen zu erzielen (Schröder, Jaffé l. c.). In einzelnen Fällen (Quincke, Schweidler l. c.) tritt aber das Gegenteil ein: der Quotient $\frac{a_1}{E}$ nimmt mit steigender Spannung zu.

Wie bei der elektrolytischen Leitung wächst der Strom mit der Temperatur bei sonst gleichen Bedingungen.

Auffallend sind die häufig beobachteten Dissymmetrien der Erscheinung bezüglich der Richtung des Stromdurchganges, falls Anode und Kathode verschiedene Form haben.

Eine besondere Klasse analogen Gesetzen folgender Vorgänge sind die Ströme, die in Dielektrikas, und zwar sowohl in flüssigen als in festen auftreten, wenn gleichzeitig eine Einwirkung von Licht-, Röntgen- oder Becquerelstrahlen stattfindet.[2]) Eine genauere Besprechung erfolgt im Abschnitt [9].

[1]) H. Hertz, Wied. Ann. **20**. 279. 1883. — G. Quincke, Wied. Ann. **28**. 529. 1886. — H. Koller, Wien. Ber. **98**. 201. 1889. — F. Hamburger, Dissertation, Leipzig 1893. — E. Warburg, Wied. Ann. **54**. 396. 1895. — R. Appleyard, Phil. Mag. (5) **38**, 396. 1894 und **42**. 148. 1896. — A. Naccari, N. Cim. (4) **8**. 259. 1898. — E. v. Schweidler, Wien. Ber. **109**. 964. 1900 und Ann. (4) **4**. 307; (4) **5**. 483. 1901. — H. Gädeke, Dissertation, Heidelberg 1901. — E. v. Schweidler, Wien. Ber. **113**. 881. 1904. — R. Appleyard, Phil. Mag. (6) **10**. 485. 1905. — P. Gouré de Villemontée, C. R. **141**. 179. 1905. — K. Przibram, Physik. Ztschr. **6**. 276 und 473. 1905; Wien. Ber. **114**. 1461. 1906. — E. v. Schweidler, Wien. Ber. **116**. 1019. 1907, auch Ann. (4) **24**. 711. 1907. — J. Schröder, Ann. (4) **29**. 125. 1909. — G. Jaffé, Ann. (4) **28**. 326. 1909. — J. Carvallo, C. R. **151**. 717. 1910. — G. Jaffé, Ann. (4) **36**. 25. 1911. — H. J. van der Bijl, Ann. (4) **39**. 170. 1912; Verh. d. D. Phys. Ges. **15**. 102 und 210. 1913.

[2]) P. Curie, C. R. **134**. 420. 1902. — H. Becquerel, C. R. **136**. 1173. 1903. — A. Becker, Ann. (4) **12**. 124. 1903. — A. Righi, Phys. Ztschr. **6**. 877. 1905. — G. Jaffé, Journ. de Phys. (4) **5**. 263. 1906; Ann. (4) **25**. 257. 1908. — A. Naccari, Atti di Torino **44**. 394. 1908/09. (Referat Beiblätter 1910. 188). — P. Lenard und S. Saeland, Ann. (4) **28**. 476. 1909. — T. Bialobjeski, C. R. **149**. 120 und 279. 1909. — G. Jaffé, Ann. (4) **28**. 326. 1909. — B. Hodgson, Phil. Mag. (6) **18**. 252. 1909. — C. Böhm-Wendt und E. v. Schweidler, Phys. Ztschr. **10**. 379. 1909. — H. Greinacher, Phys. Ztschr. **10**. 986. 1909. — W. Dietrich, Phys. Ztschr. **11**. 187. 1910. — G. Jaffé, Phys. Ztschr. **11**. 571. 1910. — T. Bialobjeski, Le Radium **7**. 48 und 76. 1910; Congrès de Radiologie et d'Électricité à Bruxelles 1910, Comptes Rendus I, 140. — C. Ramsauer und W. Hausser († R. Oeder), Ann. (4) **34**. 445. 1911. — G. Szivessy und Schäfer, Ann. (4) **35**. 511. 1911. — A. Goldmann und S. Kalandyk, Ann. (4) **36**. 589. 1911. — T. Bialobjeski, Le Radium **8**. 293. 1911. — F. W. Bates, Le Radium **8**. 312. 1911. — P. Vaillant, C. R. **153**. 1141. 1911 und **154**. 867. 1912. — A. Schaposchnikow, Journ. d. russ. phys. chem. Ges., (Phys. Teil) **43**. 423. 1911 (Referat Fortschritte 1911, 91 und Beiblätter 1912, 620). — M. Pigulewski,

B. Der reversible anomale Strom.

Da der anomale Entladungsstrom dem Ladungsstrom entgegengesetzt gleich ist, ist der durch $y_1(t)$ bewirkte Elektrizitätstransport ein reversibler Vorgang; bezüglich der Energieumwandlung kann vorläufig noch nicht dasselbe behauptet werden, denn bei dem hier zunächst vorausgesetzten Vorgang wird während der Ladung die Stromarbeit $E_0 \int_0^\infty y_1(t)\,dt$ im Dielektrikum geleistet, bei der Entladung dagegen, da $E = 0$, keine Arbeit gewonnen (vgl. aber weiter p. 239).

Die durch $R = \int_0^\infty y_1(t)\,dt$ gegebene, vom anomalen Ladungsstrom transportierte Ladung wird gewöhnlich als die „Rückstandsladung", „elektrisches Residuum" oder „absorbierte Ladung" bezeichnet und daher $y_1(t)$ auch der „rückstandsbildende Strom" genannt; der anomale Entladungsstrom kann dann aufgefaßt werden als „Freiwerden des Rückstandes".

Eine unmittelbare Folge der Rückstandsbildung ist, daß bei Bestimmungen der Kapazität eines Kondensators, die mittels des ballistischen Galvanometers oder durch Ladungsteilung vorgenommen werden, der erhaltene Wert mit der Dauer der Ladung oder Entladung zunimmt; es ist also analog wie für die normale Leitung auch für die Rückstandsbildung eine entsprechende Korrektion an dem scheinbaren Werte der Kapazität anzubringen.

Der Typus des reversiblen anomalen Stromes wurde im allgemeinen nur bei festen Dielektrikas beobachtet, bloß H. HERTZ fand auch bei Benzin Rückstandsbildung.

Die experimentellen Ergebnisse[1]) können wieder in kurzer Zusammenstellung formuliert werden:

Der zeitliche Verlauf des anomalen Stromes läßt sich häufig (KOHLRAUSCH, HOPKINSON, GIESE, J. CURIE, SCHWEIDLER, SHUDDEMAGEN, JORDAN l. c.) mit genügender Genauigkeit durch die empirische Formel darstellen:

$$y(t) = B\,t^{-m} \quad \text{oder} \quad \log y(t) = \text{Konst.} - m \log t \quad ,$$

ebendort 44. 105. 1912 (Referat Beiblätter 1913. 72). — C. RIES. Ann. (4) 38. 721. 1912. — T. BIALOBJESKI, Le Radium 9. 250. 1912 — A. NACCARI, Atti di Torino 47. 1076. 1912. — J. C. Mc LENNAN, Brit. Assoc. 1912 (Referat Phys. Ztschr. 13. 1177. 1912). — A. TRAPESNIKOW, Viertelj. Nat. Ges. Zürich. 57. 227. 1912. — A. ZAROUBINE, Le Radium 9. 385. 1912. — M. VOLMER, Ann. (4) 40. 775. 1913. — C. A. BUTMAN, Phys. Rev. (2) 1. 336. 1913.

1) R. KOHLRAUSCH, Pogg. Ann. 91. 56. 1854. — W. v. BEZOLD, Pogg. Ann. 114. 437. 1861. — A GAUGAIN, Ann. chim. phys. (4) 2. 276 und 313. 1864. — A. WÜLLNER, Pogg. Ann. 153. 22. 1874. — J. HOPKINSON, Phil. Trans. 166. 489. 1876; Phil. Mag. (5) 2. 314. 1876; Phil. Trans. 167. 599. 1877; Proc. Roy. Soc. (A) 25. 496. 1876/77. — A. WÜLLNER, Wied. Ann. 1. 247. 1877. — W. GIESE, Wied. Ann. 9. 161. 1880. — H. A. ROWLAND und E. L. NICHOLS, Phil. Mag. (5) 11. 414. 1881. — H. HERTZ, Wied. Ann. 20. 279. 1883. — C. DIETERICI, Wied. Ann. 25. 279. 1883. — A. WÜLLNER, Wied. Ann. 32. 19. 1887. — L. ARONS, Wied. Ann. 35. 291. 1888. — J. CURIE, Ann. chim. phys. (6) 18. 203. 1889. — H. MURAOKA, Wied. Ann. 40. 328. 1890. — E. BOUTY, C. R. 110. 846 und 1362. 1890. — A. HESS, Lum. électr. 46. 401 und 507. 1892; Journ. de Phys. (3) 2. 145. 1893. — B. DESSAU, Rendinconti Lincei (5) 2. II. 86. 1893. — F. BEDELL und C. KINSLEY, Phys. Rev. 2. 170. 1894. — R. LOMBARDI, Mem. R. Acc. Torino (2) 44. 1894. — A. S DUNSTAN, Electr. World 26. 3. 1895. — A. HESS, Eclair. electr. 4. 205. 1895; 7. 450. 1896. — H. V. CARPENTER, Phys. Rev. 4. 238. 1896. — TH. WULF, Wiener Sitzungsber. 105. 667. 1896. — L. HOULLEVIGUE, Journ. de Phys. (3) 6. 113. 120. 153. 1897. — J. HOPKINSON u. E. WILSON, Proc. Roy. Soc. 60. 425. 1897. — F. HASENÖHRL, Wiener Sitzungsber. 107. 1035. 1898. — H. A. ROWLAND u. T. D. PENNIMAN, J. Hopk. Un. Circ. 17. 52. 1898. — A. NACCARI, Atti Torino 34. 1088. 1899. — L. M. POTTS, J. Hopk. Un. Circ. 18. 59. 1899. — H. PELLAT, Compt. rend. 128. 1312. 1899; auch Ann. chim. phys. (7) 18. 150. 1899. — L. M. POTTS, J. Hopk. Un. Circ. 19. 62. 1900. — H. PELLAT, Journ. de Phys. (3) 9. 313 und 571. 1900. — C. V. DRYSDALE, Electrician 46. 890. 1901. — A. W. ASHTON, Phil. Mag. (6) 2. 501. 1901. — J. BUCHANAN, Phil. Mag. (6) 3. 240. 1902. — E. v. SCHWEIDLER, Wiener Sitzungsber.

wobei der Exponent m kleiner als Eins ist. Daß diese Formel nur näherungsweise gültig ist, folgt schon daraus, daß sie für $t = 0$; $y(t) = \infty$ und für eine endliche Zeit den Betrag des gebildeten Rückstandes $R(t) = \int_0^t y(t)\,dt = \infty$ ergibt.

Bisweilen läßt sich bessere Übereinstimmung mit dem beobachteten Verlauf erzielen durch die Formeln:

$$y(t) = a\,e^{-b t^n} \quad \text{(J. Curie)},$$

ferner:

$$y(t) = \frac{a}{1 + b t} \quad \text{(J. Curie, Schweidler, H. A. Wilson l. c.)}$$

oder:

$$y(t) = \frac{a}{b + t} + c \quad \text{(Trouton und Russ l. c.)} \quad .$$

Bei geänderten Werten der Spannung E oder der Dicke d des Dielektrikums bleibt der zeitliche Verlauf ungeändert, nur im Verhältnis $\frac{E'}{d'} : \frac{E}{d}$ vergrößert; der stationäre Endwert des Ladungsstromes gehorcht ebenfalls dem OHMschen Gesetze und kann daher als normaler Leitungsstrom aufgefaßt werden.

Allgemein kann daher gesetzt werden:

$$y(t) = \beta \cdot C E_0 \cdot \varphi(t) \quad ,$$

worin β und die Parameter der Zeitfunktion $\varphi(t)$ Materialkonstanten des Dielektrikums sind. Der Ausdruck $\beta \int_0^\infty \varphi(t)\,dt$ gibt dann das Verhältnis der Rückstandsladung zur disponiblen Ladung an.

Bei gegebenem Dielektrikum ändern sich natürlich diese Materialkonstanten mit der Temperatur; nach den bisher vorliegenden Messungen (SCHWEIDLER, WAGNER, ZELENY) scheint sich aber dabei nur β wesentlich zu ändern, und zwar im Sinne einer Zunahme mit wachsender Temperatur, während die Zeitfunktion $\varphi(t)$ nicht oder nur unwesentlich beeinflußt wird.

Erwähnenswert ist ferner, daß nach Beobachtungen v. HOORS[1]) durch sogenanntes „Formieren", d. h. wiederholte Ladung und Entladung des Kondensators mit Spannungen von wechselndem Vorzeichen, für manche Dielektrika die Größe des Rückstandsstromes herabgedrückt wird. Ferner gibt HOPKINSON[2]) an, daß durch gleichzeitige mechanische Erschütterung der Rückstandsstrom verstärkt werde, ein Resultat, das aber MERCANTON[3]) nicht bestätigen konnte.

---

111. 573. 1902; l. c. 579. — U. SEILER, Mitt. Phys. Ges. Zürich Nr. 3. 12. 1902. — E. v. SCHWEIDLER, Wien. Ber. **116**. 1019. 1907, auch Ann. (4) **24**. 711. 1907. — L. MALCLÈS, C. R. **144**. 264 und **145**. 1326. 1907. — F. T TROUTON und S. RUSS, Phil. Mag. (6) **13**. 578. 1907. — E. MATTENKLODT, Ann. (4) **27**. 359. 1908. — P. L. MERCANTON, C. R. **149**. 591. 1909. — C. L. B. SHUDDEMAGEN, Proc. Americ. Acad. **44**. 465. 1909 (Referat Fortschritte 1909. 44]. — H. A. WILSON, Proc. Roy. Soc. (A) **82**. 409. 1909. — L. MALCLÈS, Ann. chim. phys. (8) **16**. 153. 1909; Journ. de Phys. (4) **8**. 631. 1909; C. R. **150**. 1319 und **151**. 63. 1910. — W. M. THORNTON, Phil. Mag. (6) **19**. 390. 1910. — H. L. CURTIS, Bulletin Bureau of Stand. Washington **6**. 432. 1910. — L. MALCLÈS, Ann. chim. phys. (8) **23**. 348. 1911. — A. ZELENG, Phys. Rev. **34**. 141. 1912. — H. L. CURTIS, Phys. Rev. **34**. 154. 1912. — H. JORDAN, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**. 451. 1912. — G. BRENTANO, Phys. Ztschr. **13**. 855. 1912. — A. ANDERSON und T. KEANE, Phil. Mag. (6) **24**. 437. 1912. — A. ZAROUBINE, Le Radium **9**. 385. 1912. — P. L. MERCANTON, Arch. des science nat. (4) **35**. 48. 1913. — K. WAGNER, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**. 45. 1913; Ann. (4) **40**. 817. 1913.

[1]) M. v. HOOR, Elektrot. Ztschr. **22**. 170. 187. 218. 716. 749 u. 781. 1901.

[2]) J. HOPKINSON, Phil. Mag. (5) **2**. 314. 1876.

[3]) P. MERCANTON, C. R. **149**. 591. 1909; Arch. d. scienc. nat. (4) **35**. 48. 1913.

Die bisherigen Angaben beziehen sich auf den zeitlichen Verlauf bei konstanter Spannung; wird diese vor Erreichen des stationären Zustandes geändert, so gilt das von HOPKINSON (l. c.) experimentell gefundene und von J. CURIE (l. c.) bestätigte sogenannte „Superpositionsprinzip“: nach jeder beliebigen Spannungsänderung ΔE setzt sich der tatsächlich beobachtete Strom zusammen aus einem Gliede, das dem ungestörten Ablaufe des ursprünglichen Stromes entspricht, und einem übergelagerten Strome, der so verläuft, als ob an den ungeladenen Kondensator eine Spannung im Betrage der vorgenommenen Änderung angelegt worden wäre. Wenn also für $t = 0$ die Spannung E_0 angelegt wird und dann zu den Zeiten $t_1, t_2, t_3 \ldots$ beliebige (positive oder negative) Änderungen im Betrage $\Delta_1 E, \Delta_2 E, \Delta_3 E \ldots$ vorgenommen werden, so ist:

$$y(t) = \beta C \{ E_0 \varphi(t) + \Delta_1 E \varphi(t - t_1) + \Delta_2 E \varphi(t - t_2) + \ldots \} \quad .$$

Über diesen anomalen Strom lagert sich noch der der jeweiligen Spannung proportionale normale Leitungsstrom $a = k \cdot E$.

Noch allgemeiner folgt aus dem als exakt gültig angenommenen Superpositionsprinzip, daß bei beliebig kontinuierlich veränderlicher Spannung $E(t)$ der anomale Strom gegeben ist durch:

$$y(t) = \beta C \int_{-\infty}^{t} \frac{d E(u)}{d u} \varphi(t - u) d u \quad .$$

Daß der anomale Ladungs- und der anomale Entladungsstrom entgegengesetzt gleich sind, ist dann ein Spezialfall. Andere praktisch wichtige Spezialfälle des Stromverlaufes bei veränderlicher Spannung sind:

a) Die isolierte Belegung des zunächst ungeladenen Kondensators werde zur Zeit $t = 0$ momentan auf das Potential E_0 geladen und sofort wieder isoliert; der totale Strom $I(t)$ ist dann gleich Null und daher

$$I(t) = 0 = C \frac{d E(t)}{d t} + k E(t) + E_0 \beta C \varphi(t) + \int_0^t \frac{d E(u)}{d u} \beta C \varphi(t - u) d u \quad .$$

Der zeitliche Verlauf der Spannung $E(t)$ ist also durch eine Integralgleichung bestimmt.

Ein Kondensator mit normalem leitenden Dielektrikum würde in diesem Falle seine Ladung verlieren nach dem Gesetze:

$$Q(t) = C E(t) = C \cdot E_0 e^{-t/\Theta} \quad ,$$

wobei Θ die „Relaxationszeit“ des Dielektrikums bezeichnet (vgl. p. 232). Beim Kondensator mit anomalem Dielektrikum erfolgt die Abnahme nach einem Gesetze:

$$C E(t) = C \cdot E_0 e^{-t/\Theta'} \quad ,$$

wobei Θ' keine Konstante, sondern mit der Zeit veränderlich ist, und zwar ist Θ' anfangs kleiner, später größer als Θ; denn zuerst hat die disponible Ladung sowohl den normalen Leitungsstrom als auch die Bildung des Rückstandes zu decken; nach einer gewissen Zeit, wenn der Rückstand einen der inzwischen abgesunkenen Spannung entsprechenden Wert erreicht hat, wird der Leitungsstrom durch die disponible Ladung und die freiwerdende Rückstandsladung gedeckt.

b) Analog ist der Fall, daß der Kondensator lange Zeit — bis zur Erreichung des stationären Zustandes — mit konstanter Spannung E_0 geladen, dann zur Zeit $t = 0$ momentan entladen und sofort wieder isoliert wird.

Infolge des „Freiwerdens des Rückstandes" nimmt die Potentialdifferenz der Belegungen zunächst zu, erreicht ein Maximum, wenn der anomale Entladungsstrom gerade durch den mit wachsender Spannung steigenden Leitungsstrom kompensiert wird, und nimmt dann asymptotisch auf Null ab. Der zeitliche Verlauf der Potentialdifferenz $E(t)$ wird bestimmt durch die Integralgleichung:

$$I(t) = 0 = C\frac{dE(t)}{dt} + kE - E_0\beta C\varphi(t) + \int_0^t \frac{dE(u)}{du}\beta C\varphi(t-u)\,du \quad .$$

Obwohl theoretisch verwickelter, sind gerade diese Formen der Rückstandsbildung die zuerst untersuchten (z. B. R. KOHLRAUSCH, l. c. u. a.).

Auf Grundlage des Superpositionsprinzips kann auch die früher (p. 236) erwähnte Frage der Reversibilität der Energieumwandlung gelöst werden. Denkt man sich nach Herstellung des stationären Zustandes die Spannung E_0 unendlich langsam in unendlich vielen unendlich kleinen Schritten bis auf Null herabgesetzt, derart, daß nach jedem Schritt sich der neue stationäre Zustand hergestellt hat, so wird bei diesem Vorgange außer der disponiblen Ladung auch die gesamte Rückstandsladung R abfließen. Die Summierung der durch den freiwerdenden Rückstand gelieferten Stromarbeit ergibt dann: $A_2 = \frac{1}{2}E_0 R$; d. h. die potentielle Energie des Kondensators im stationären Zustande infolge seiner Rückstandsladung ist ebenso groß wie jene, die er bei gleicher Spannung infolge einer gleichen disponiblen Ladung besäße, somit ist der Vorgang des anomalen Ladungsstromes auch bezüglich der Energieumwandlung reversibel.

3. Erscheinungen im Wechselfelde.

Die Belegungen eines Kondensators seien mit einer Wechselstromquelle verbunden, ihre Potentialdifferenz also gegeben durch:

$$E = E_0 \sin\frac{2\pi t}{\tau} \quad .$$

Bei einem normalen leitenden Dielektrikum entsteht dann ein Strom:

$$I(t) = I_0\cos\left(\frac{2\pi t}{\tau} - \delta\right) = I_0\cos\delta\cdot\cos\frac{2\pi t}{\tau} + I_0\sin\delta\cdot\sin\frac{2\pi t}{\tau} \quad .$$

Das erste (Kosinus-) Glied entspricht dem Verschiebungs-, das zweite (Sinus-) Glied dem Leitungsstrom im Dielektrikum. Daher ist:

$$I_0\cos\delta = \frac{2\pi}{\tau}CE_0 \quad \text{und} \quad I_0\sin\delta = \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon}CE_0 \quad ,$$

also der sogenannte „Verlustwinkel" δ bestimmt durch:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{2\tau\sigma}{\varepsilon} = \frac{1}{2\pi}\cdot\frac{\tau}{\Theta} \quad .$$

Die innerhalb einer Periode τ geleistete Stromarbeit (Energieverlust) ist dann:

$$A\tau = \int_0^\tau E(t)\cdot I(t)\,dt = \frac{1}{2}E_0 I_0\tau\sin\delta = \frac{1}{2}E_0^2 C\frac{\tau}{\Theta} \quad .$$

Der Energieverlust A in der Zeiteinheit ist daher unabhängig von der Frequenz und proportional dem Quadrate der Scheitelspannung E_0 (somit auch dem Quadrate der Effektivspannung).

Auch bei einem Kondensator mit anomalem Dielektrikum läßt sich der durch eine sinusförmige Wechselspannung erzeugte Strom in der Form darstellen:

$$I(t) = M \cos \frac{2\pi t}{\tau} + N \sin \frac{2\pi t}{\tau} = I_0 \cos \left(\frac{2\pi t}{\tau} - \delta \right) .$$

In quantitativer Beziehung ergeben sich aber Resultate, die den anomalen Charakter des Vorganges beweisen.

Zunächst wurde von vielen Beobachtern festgestellt, daß ein — mit Erwärmung verbundener — Energieverlust von unverhältnismäßiger Größe eintritt.[1]

Nach dem ersten Beobachter wird diese Erscheinung auch häufig als „Siemenswärme“ im Gegensatz zur normalen JOULEschen Wärme bezeichnet.

Bezüglich der Abhängigkeit des Energieverlustes von der Spannung fanden die meisten Beobachter Proportionalität mit dem Quadrate der Spannung (BORGMANN, STEINMETZ, BENISCHKE, EISLER, HOLLEVIGUE, MONASCH, HUMANN l. c.), einzelne aber auch die Beziehung A prop. E_0^m, wobei bald $m < 2$ (MERCANTON, ARNO, THRELFALL l. c.), bald $m > 2$ (HOLITSCHER l. c.). Nach MOSCICKI (l. c.) ist ein Gesetz von der Form E_0^m überhaupt nicht anwendbar; im Gegensatz hierzu behauptet MONASCH (l. c.), daß das quadratische Gesetz strenge erfüllt sei und die Abweichungen von sekundären Einflüssen, z. B. Temperaturerhöhung des Dielektrikums, Seitenentladungen usw., bedingt sind.

Bezüglich der Abhängigkeit von der Periodenzahl ergibt sich im allgemeinen, daß der auf die Zeiteinheit reduzierte Energieverlust A mit wachsender Frequenz zunimmt (HESS, EISLER, BEAULARD, MOSCICKI, GUYE und DENSO, MONASCH l. c.); der Energieverlust innerhalb einer Periode, also $A\tau$, zeigt nach MERCANTON (l. c.) und ROSA und SMYTH (l. c.) bei bestimmten Werten der Frequenz ein Maximum.

Endlich ist bei gleichem Dielektrikum und sonst gleichen Bedingungen der Energieverlust eines Kondensators seiner Kapazität proportional (MONASCH, l. c.).

In verschiedenen Dielektrikas tritt der Energieverlust in sehr verschiedener Größe auf, er ist im allgemeinen groß in Medien, die auch starke Rückstandsbildung zeigen, wie z. B. Glas, Kautschuk, Guttapercha usw. gering oder fast unmerklich in Glimmer, Paraffin und vielen flüssigen Dielektrikas (KLEINER, FRITZ, DÜGGELIN l. c.).

[1]) W. SIEMENS, Pogg. Ann. **125**. 137. 1864. — A. NACCARI u. F. BELLATI, Journ. de Phys. (2) **1**. 430. 1882. — J. BORGMANN, Journ. de Phys. (2) **8**. 217. 1888. — C. P. STEINMETZ, Elektrot. Ztschr. **13**. 227. 1892. — P. JANET, Journ. de Phys. (3) **2**. 337. 1893. — A. KLEINER, Wied. Ann. **50**. 138. 1893. — H. FRITZ, Dissert. Zürich 1893. — R. ARNO, Rendinc. R. Accad. dei Lincei (5) **2**. I. 341. 1893; **2**. II. 260. 1893; **3**. I. 585. 1894; **3**. II. 294. 1894. — R. THRELFALL, Phys. Rev. **4**. 457; **5**. 21 u. 65. 1897. — H. DÜGGELIN, Viertelj. naturw. Ges. Zürich **40**. 121. 1895. — A. HESS, Eclair. électr. **4**. 205. 1895. — G. BENISCHKE, Ztschr. f. Elektrotechnik, Heft 16. 1895. — H. EISLER, Ztschr. f. Elektrotechnik, Heft 16. 1895. — L. HOLLEVIGUE, Journ. de Phys. (3) **6**. 120. 1897. — E. B. ROSA und A. W. SMYTH, Phys. Rev. **8**. 1. 1899; auch Phil. Mag. (4) **47**. 222. 1899. — P. MERCANTON, Journ. de Phys. (4) **1**. 33. 1902. — P. HOLITSCHER, Elektrot. Ztschr. **24**. 635. 1903. — J. MOSCICKI, Elektrot. Ztschr. **25**. 549. 1904. — C. E. GUYE und P. DENSO, C. R. **140**. 433. 1905. — O. M. CORBINO, N. Cim. (**5**) **9**. 81. 1905; Phys. Ztschr. **6**. 138. 1905. — B. MONASCH, Ann. (4) **22**. 905. 1907. — W. HAHNEMANN und L. ADELMANN, Elektrot. Ztschr. **28**. 988 u. 1010. 1907. — F. BEAULARD u. L. MAURY, Journ. de Phys. (4) **9**. 39. 1910. — M. HÖCHSTÄDTER, Elektrot. Ztschr. **31**. 467. 509. 537 u. 558. 1910. — J. A. FLEMING und G. B. DYKE, Electrician **66**. 658. 1911; **68**. 1017. 1912; **69**. 10. 1912. — G. L. ADDENBROOKE, Electrician **68**. 829. 1912; **70**. 678. 1913.

Mit dem Energieverlust (Siemenswärme) im engsten Zusammenhang steht nach den Ausführungen auf p. 239 der Verlustwinkel δ, der sich durch geeignete Versuchsanordnungen unmittelbar bestimmen läßt. Explizite Darstellungen der experimentell gefundenen Werte des Verlustwinkels in ihrer Abhängigkeit von Spannung, Periodenzahl und Temperatur finden sich bei MONASCH[1]), NUSSBAUMER[2]), CURTIS[3]), GROVER[4]) und WAGNER und WERTHEIMER[5]).

Es ist also bei anomalen Dielektrikas zunächst die Größe N, die Amplitude des Sinusgliedes, die einen abnormal hohen Wert annimmt, und dadurch ist zugleich eine Erhöhung des Verlustwinkels und des Energieverlustes bedingt. Obgleich diese Erscheinung mit Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse nicht auf die Leitfähigkeit des Dielektrikums zurückgeführt werden kann, läßt sie sich doch rein formal als Erhöhung der „scheinbaren Leitfähigkeit" auffassen.

Aber auch die Größe M, die Amplitude des Kosinusgliedes, zeigt Anomalien; behält man wieder formal die bei normalen Dielektrikas geltende Beziehung bei: $M = \frac{2\pi}{\tau} E_0 C'$, und nennt dann C' die „scheinbare Kapazität" des Kondensators, so erweist sich C' als eine Funktion der Periodendauer τ, und zwar nimmt C' mit abnehmendem τ (wachsender Frequenz) ab. Dem entspricht die lange bekannte und oftmals untersuchte Abhängigkeit der DK von der Periodenzahl, wenn Wechselstrommethoden oder solche mit elektrischen Schwingungen zu ihrer Bestimmung angewendet wurden.[6])

Wie CURTIS und GROVER (l. c.) experimentell gezeigt haben, ist die auf unendlich kleine Periodendauer extrapolierte scheinbare Kapazität identisch mit der „wahren" oder „geometrischen" Kapazität, die mit Gleichstrommethoden bei verschwindend kleiner Ladungszeit ermittelt wird.

Hierbei ist aber zu berücksichtigen, daß bei sehr kleinen Werten der Periodendauer auch die Dispersionserscheinungen eine Rolle spielen; unter Umständen läßt sich dann die auf anomalem Verhalten im hier behandelten Sinne und die auf Dispersion beruhende Abweichung der experimentell gefundenen DK von ihrem wahren Werte nicht scharf trennen.

[1]) B. MONASCH, Ann. (4) **22**. 905. 1907.

[2]) H. A. NUSSBAUMER, Dissert. Zürich 1907 (Referat Fortschr. 1907. 55; Beibl. 1907. 904).

[3]) H. L. CURTIS, Bulletin Bur. of Stand. Washington **6**. 432. 1910.

[4]) T. W. GROVER, Bulletin Bur. of Stand. Washington **7**. 495. 1911.

[5]) K. W. WAGNER und A. WERTHEIMER, Phys. Ztschr. **13**. 368. 1912.

[6]) N. SCHILLER, Pogg. Ann. **152**. 555. 1872. — L. BOLTZMANN, Wiener Sitzungsber. **67**. 17. 1873; **68**. 81. 1873; **70**. 307. 1874. — J. J. THOMSON, Proc. Roy. Soc. **46**. 292. 1889. — E. LECHER, Wiener Sitzungsber. **99**. 480. 1890; auch Wied. Ann. **42**. 142. 1891. — R. BLONDLOT, C. R. 112. 1058. 1891. — L. ARONS u. H. RUBENS, Wied. Ann. **42**. 581. 1891; **44**. 206. 1891. — A. PEROT, C. R. **115**. 38. 165. 1892. — J. SAHULKA, Wiener Sitzungsber. **102**. 773. 1893. — D. MAZOTTO, Rend. R. Acc. dei Linc. (5) **4**. I. 240. 1893. — B. W. STANKEWITSCH, Wied. Ann. **52**. 700. 1894. — L. GRAETZ u. L. FOMM, Münchener Ber. **24**. 184. 1894; auch Wied. Ann. **54**. 626. 1895. — F. BEAULARD, C. R. **119**. 268. 1894. — C. HEINKE, Wied. Ann. **54**. 577. 1895. — E. NORTHRUP, Phil. Mag. (5) **39**. 78. 1895. — D. MAZOTTO, N. Cim. (4) **1**. 308. 1895. — A. LAMPA, Wiener Sitzungsber. **105**. 587. 1049. 1896; auch Wied. Ann. **61**. 79. 1897. — E. S. FERRY, Phil. Mag. (5) **44**. 404. 1897. — P. DRUDE, Ztschr. f. phys. Chem. **23**. 267. 1897. — J. HANAUER, Wied. Ann. **65**. 577. 1898. — F. MARX, Wied. Ann. **66**. 411. 1898. — W. C. HORMELL, Phil. Mag. (6) **3**. 52. 1902. — J. KOSOGONOFF, Phys. Ztschr. **3**. 207. 1902. — A. DE FOREST PALMER, Phys. Rev. **16**. 267. 1903. — H. C. PARKER, Ann. New York Ac. **15**. 161. 1904. — B. V. HILL, Phys. Rev. **26**. 271. 1908. — A. ZELENY und A. P. ANDREWS, Phys. Rev. **27**. 65. 1908. — H. L. CURTIS, Bulletin Bur. of Stand. Washington **6**. 432. 1910. — F. W. GROVER, Bulletin Bur. of Stand. Washington **7**. 495. 1911. — K. W. WAGNER und A. WERTHEIMER, Phys. Ztschr. **13**. 368. 1912. — S. H. ANDERSON, Phys. Rev. **34**. 34. 1912. — H. JORDAN, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**. 451. 1912. — K. W. WAGNER, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**. 45. 1913; Ann. (4) **40**. 817. 1913.

4. Erscheinungen im relativen Drehfelde.

Gegeben sei ein „inneres" Medium (durch den Index i gekennzeichnet), das die Gestalt eines Rotationskörpers besitze und von einem gasförmigen oder flüssigen „äußeren" Medium (Index a) umgeben sei. In jedem Momente sei ein homogenes elektrisches Feld der Stärke $\mathfrak{E}$ vorhanden, dessen Kraftlinien senkrecht auf der Achse des Rotationskörpers stehen, aber in bezug auf ein mit dem Medium (i) fest verbundenes Koordinatensystem mit der Winkelgeschwindigkeit ω rotieren. Es werden also die beiden Fälle: 1. ruhendes Dielektrikum (i) in einem Drehfelde; 2. rotierendes Dielektrikum (i) in einem ruhenden Felde formal beide durch ein „relatives Drehfeld" dargestellt.

Die Erscheinungen, die hier in Betracht kommen, sind das Auftreten von Drehungsmomenten, die auf das Dielektrikum (i) wirken und nur durch das elektrische Feld bedingt sind.

Durch willkürliche Festsetzung werde das Vorzeichen von D positiv oder negativ bezeichnet, je nachdem der Sinn des Drehungsmomentes dem der Winkelgeschwindigkeit des relativen Drehfeldes gleich oder entgegengesetzt ist.

Es ist also ein positives Drehungsmoment ein mitnehmendes-hemmendes, ein negatives ein gegendrehendes-treibendes. Denn im ersten der beiden früher unterschiedenen Fälle wird das ruhende Dielelektrikum (i) vom Drehfelde bei positivem D in gleichsinnige Rotation versetzt oder „mitgenommen", bei negativem D in entgegengesetzte Rotation versetzt; im zweiten Falle wird das rotierende Dielektrikum (i) bei positivem D gehemmt, bei negativem D noch beschleunigt oder angetrieben.

In der Anordnung des ersten Falles (ruhendes Dielektrikum im Drehfeld) beobachteten Arno[1]), Borel[2]), Threlfall[3]) und Schaufelberger[4]) das Auftreten positiver (mitnehmender) Drehungsmomente und bestimmten auch deren Größe und Abhängigkeit von der Feldstärke $\mathfrak{E}$; dabei war Luft das äußere Medium.

Mit verschiedenen Stoffen (Gasen, flüssigen Dielektrikas) als Medium (a) beobachteten Heydweiller[5]) und v. Lang[6]) bald positive, bald negative (gegendrehende) Momente.

In der Anordnung des zweiten Falles (rotierendes Dielektrikum im ruhenden Feld) beobachtete zuerst Quincke[7]) an dielektrischen Kugeln oder anderen Rotationskörpern, die an einem Faden hängend von verschiedenen Flüssigkeiten umgeben waren, und von dem vorher tordierten Faden in Rotation versetzt wurden, bald positive (hemmende), bald negative (treibende) Drehungsmomente. Da bei diesen Versuchen zu den elektrischen Kräften und der Reibung noch das zeitlich variable Drehungsmoment des tordierten Fadens hinzukommt, sind die quantitativen Verhältnisse sehr kompliziert. Unter vereinfachten Bedingungen (dielektrische Rotationskörper auf Spitzen mit geringer Reibung) beobachteten Heydweiller (l. c.) und Graetz[8]) analoge Erscheinungen, die nun aber auch eine quantitative Behandlung zuließen.

Ähnliche Vorgänge wie im relativen Drehfeld sind bisweilen auch im einfachen Wechselfelde zu konstatieren [Borel[9]), v. Lang[10])].

[1]) R. Arno, Rend. R. Acc. dei Linc. (5) **2.** I. 341 und II. 260. 1893; **3.** I. 272 und 585 und II. 294. 1894.
[2]) C. Borel, C. R. **116.** 1192. 1893.
[3]) R. Threlfall, Phys. Rev. **4.** 457; **5.** 21 und 65. 1897.
[4]) W. Schaufelberger, Wied. Ann. **65.** 635. 1898; **67.** 307. 1899.
[5]) A. Heydweiller, Wied. Ann. **69.** 532. 1899.
[6]) V. v. Lang, Wiener Sitzungsber. **115.** 211. 1906.
[7]) G. Quincke, Wied. Ann. **59.** 417. 1896.
[8]) L. Graetz, Ann. (4) **1.** 530. 1900.
[9]) C. Borel, Arch. d. sc. phys. et nat. (3) **30.** 45. 1893.
[10]) V. v. Lang, Wiener Sitzungsber. **116.** 975. 1907.



Bezüglich der Abhängigkeit des Drehungsmomentes von der Feldstärke fand SCHAUFELBERGER (l. c.) die Relation D prop. $\mathfrak{E}^2$, dagegen ARNO und THRELFALL (l. c.) D prop. $\mathfrak{E}^m$, wobei aber $m < 2$ (zwischen 1,5 und 1,96 variierend).

Bei konstantem $\mathfrak{E}$ nimmt D mit zunehmender Winkegeschwindigkeit ω des relativen Drehfeldes zu (ARNO, l. c.). Analog wie im Wechselfelde zeigen Dielektrika auch im Drehfelde eine Erwärmung [GUYE und DENSO[1])].

Zur Beurteilung der Frage, ob die hier besprochenen Erscheinungen auf anomalem Verhalten des Dielektrikums beruhen oder aus der allgemeinen Theorie ableitbar sind, ist eine genaue Prüfung der quantitativen Verhältnisse notwendig. Es ist von vornherein ersichtlich, daß bei exakten Rotationskörpern die Kraftwirkungen eines ruhenden Feldes auf die in Leitern oder Dielektrikas influenzierten Ladungen verschwinden; trotzdem ist im Drehfelde das Auftreten von Drehungsmomenten theoretisch vorauszusehen.

Zunächst hat HERTZ[2]) gezeigt, daß ein Leiter als Medium (i), der von einem absolut nicht leitenden Medium (a) umgeben ist, in einem relativen Drehfelde ein positives (mitnehmendes-hemmendes) Drehungsmoment erfährt. Für eine Kugel vom Radius R ergibt sich — unter Anwendung des elektrostatischen Maßsystemes —

$$D = R^3 \mathfrak{E}^2 \cdot 6\tau \frac{\sigma_i}{9 + 4\tau^2 \sigma_i^2} ,$$

worin $\tau = \dfrac{2\pi}{\omega}$ die Dauer einer Umdrehung bezeichnet.

Zur Erklärung der von QUINCKE beobachteten Erscheinung wies HEYDWEILLER[3] darauf hin, daß im allgemeinen Falle auch die Leitfähigkeit σ_a des äußeren Mediums berücksichtigt werden müsse, und daß für $\sigma_a > \sigma_i$ das Vorzeichen des Drehungsmomentes sich umkehre. Diese Verallgemeinerung des HERTZschen Problems wurde von SCHWEIDLER[4] rechnerisch durchgeführt, das Resultat lautet:

$$D = R^3 \mathfrak{E}^2 \cdot 6\tau \frac{\sigma_i - \sigma_a}{9 + 4\tau^2 (2\sigma_a + \sigma_i^2)} .$$

HEYDWEILLER[5]) und GRAETZ (l. c.) benutzten diese Formel, um aus ihren Versuchen Werte der Leitfähigkeit verschiedener Medien zu bestimmen.

In obiger Formel sind aber die dielektrischen Eigenschaften der Medien nicht berücksichtigt. Die allgemeinste Lösung für leitende Dielektrika wurde von LAMPA[6]) gegeben und lautet:

$$D = R^3 \mathfrak{E}^2 \cdot 6\tau \frac{(\varepsilon_a + 1)\sigma_i - (\varepsilon_i + 1)\sigma_a}{(2\varepsilon_a + \varepsilon_i + 3)^2 + 4\tau^2 (2\sigma_a + \sigma_i)^2}$$

die beiden früher angeführten Formeln erscheinen als Spezialfälle ($\varepsilon_i = \varepsilon_a = 0$, eventuell noch $\sigma_a = 0$).

Auch die erwähnten Rotationen im einfachen Wechselfelde werden von LAMPA theoretisch behandelt und auf eine durch die Influenzierung des Mediums (i) entstehende Drehfeldkomponente zurückgeführt.

Zusammenfassend kann man also sagen: das Auftreten positiver oder negativer Drehungsmomente in einem relativen Drehfelde ist an sich noch kein

[1]) C. E. GUYE und P. DENSO, C. R. **140**. 433. 1905.
[2]) H. HERTZ, Wied. Ann. **13**. 266. 1881.
[3]) A. HEYDWEILLER, Verh. d. Phys. Ges. Berlin **16**. 32. 1897.
[4]) E. v. SCHWEIDLER, Wiener Sitzungsber. **106**. 526. 1897.
[5]) A. HEYDWEILLER, Wied. Ann. **69**. 531. 1899.
[6]) A. LAMPA, Wiener Sitzungsber. **115**. 1659. 1906; **120**. 1007. 1911.

Kriterium anomalen dielektrischen Verhaltens; erst bei genauer Kenntnis der Materialkonstanten ε und σ beider Medien ist die Entscheidung möglich; bei den vorliegenden Versuchsergebnissen ist aber diese Bedingung nicht immer hinreichend erfüllt.

Dagegen würde das oben erwähnte Resultat, daß bisweilen die Größe des Drehungsmomentes nicht der 2. Potenz der Feldstärke proportional ist, unmittelbar auf anomales Verhalten der Dielektrika schließen lassen, wenn störende Nebenwirkungen dabei ausgeschlossen sind.

5. Zusammenhang der verschiedenen Formen anomalen Verhaltens.

Die vorstehenden Abschnitte gaben eine Übersicht über die experimentell beobachteten Anomalien im Verhalten der Dielektrika; die Unterscheidung von drei Hauptformen bezog sich auf die Beschaffenheit des elektrischen Feldes (konstantes oder langsam veränderliches Feld, Wechselfeld, Drehfeld). Es ist also naheliegend, die von diesem Gesichtspunkte aus unterschiedenen Formen als Spezialfälle eines einzigen Vorganges aufzufassen, nämlich des Auftretens anomaler Ströme im beliebig veränderlichen Felde, und weiter den anomalen Strom im konstanten Felde als die theoretisch einfachste — wenn auch häufig praktisch minder wichtige und unter Umständen experimentell schwieriger zu beobachtende — Erscheinung als Ausgangspunkt einer theoretischen Erklärung zu wählen [SCHWEIDLER[1])].

Zunächst kann gezeigt werden, daß mit dem Bestehen eines anomalen Stromes im konstanten Felde das Auftreten der anderen Formen anomalen Verhaltens notwendig verknüpft ist.

Zeigt das Dielektrikum den Typus des irreversibeln anomalen Stromes, so können wenigstens qualitativ die Vorgänge im Wechsel- und Drehfelde abgeleitet werden. Ein solches Dielektrikum verhält sich nämlich, wie ein Medium mit variabler Leitfähigkeit, d. h. so als ob die Leitfähigkeit eine mit der Stärke und der Dauer des Feldes wachsende Verringerung erfahren würde, die bei Herabsetzung oder Umkehrung des Feldes wieder rückgängig gemacht wird; dabei ist es zunächst gleichgültig, ob dieser Vorgang als wirkliche Änderung der Leitfähigkeit oder als eine äquivalent wirkende Zustandsänderung noch unbekannter Art aufgefaßt wird.

Es ist unmittelbar ersichtlich, daß ein solches Medium im Wechselfelde eine größere scheinbare Leitfähigkeit zeigt als im stationären Zustande bei konstanter Feldstärke, und daß dementsprechend Energieverlust und Verlustwinkel abnormal vergrößert erscheinen. Auf die Erscheinungen im Wechselfelde lassen sich aber theoretisch wieder die im Drehfelde auftretenden zurückführen, da ja jedes Drehfeld in zwei aufeinander senkrecht stehende Wechselfelder zerlegt werden kann.

Zeigt das Dielektrikum den Typus des reversiblen anomalen Stromes, so können die Erscheinungen im Wechselfelde sogar quantitativ vorausbestimmt werden, sobald die für den anomalen Strom charakteristische Zeitfunktion $\varphi(t)$ (vgl. p. 237) gegeben ist und die exakte Gültigkeit des zunächst empirisch festgestellten „Superpositionsprinzipes" vorausgesetzt wird.

Wie bereits ausgeführt wurde (p. 238), folgt aus dem Gesetze des zeitlichen Verlaufes des anomalen Stromes bei konstanter Spannung E_0:

$$y(t) = E_0 C \cdot \beta \varphi(t) \quad ,$$

dann für den anomalen Strom bei beliebig veränderlicher Spannung $E(t)$ das Resultat:

[1]) E. v. SCHWEIDLER, Wiener Sitzungsber. **116**. 1019. 1907; auch Ann. (4) **24**. 711. 1907.



$$y(t) = C\beta \int_{-\infty}^{t} \frac{dE(u)}{du} \varphi(t-u)\, du \quad .$$

Im Wechselfelde, also im Spezialfall $E(t) = E_0 \sin \frac{2\pi t}{\tau}$ gilt dann:

$$y(t) = \frac{2\pi}{\tau} E_0 C \beta \int_{-\infty}^{t} \cos \frac{2\pi u}{\tau} \varphi(t-u)\, du$$

$$= M \cos \frac{2\pi t}{\tau} + N \sin \frac{2\pi t}{\tau} \quad ,$$

wobei unter Einführung der Abkürzung $(t-u) = \omega$,

$$M = \frac{2\pi}{\tau} E_0 C \beta \int_0^\infty \varphi(\omega) \cos \frac{2\pi\omega}{\tau}\, d\omega$$

$$N = \frac{2\pi}{\tau} E_0 C \beta \int_0^\infty \varphi(\omega) \sin \frac{2\pi\omega}{\tau}\, d\omega \quad .$$

Diesem anomalen Strome übergelagert ist der normale, dessen Kosinusglied dem Verschiebungs-, dessen Sinusglied dem Leitungsstrome entspricht. Hieraus lassen sich nun in der p. 239 besprochenen Weise der Verlustwinkel, der Energieverlust, die scheinbare Kapazität und der scheinbare Widerstand des Kondensators berechnen.

Wird z. B. die näherungsweise geltende empirische Formel t^{-m} für $\varphi(t)$ eingeführt, so lassen sich die in M und N vorkommenden Integrale durch Gammafunktionen ausdrücken; numerische Beispiele für aus $\varphi(t)$ berechnete Werte der scheinbaren Kapazität und des scheinbaren Widerstandes sind bei SCHWEIDLER (l. c.) gegeben.

Eine experimentelle Prüfung dieser Beziehungen zwischen den Konstanten, die das Verhalten eines Dielektrikums im konstanten und im Wechselfelde bestimmen, führte JORDAN[1]) an Papierkondensatoren durch, und zwar mit dem Resultate, daß die beobachteten und die nach obigem Schema berechneten Werte der scheinbaren Kapazität und des scheinbaren Widerstandes eines Kondensators gut übereinstimmen.

Eine Konsequenz der hier ausgeführten Berechnung ist die strenge Gültigkeit der Beziehung A prop. E_0^2; Abweichungen (vgl. p. 240), die nicht auf sekundären Einflüssen beruhen, fallen daher außerhalb des Rahmens der auf die Gültigkeit des Superpositionsprinzipes aufgebauten Theorie.

6. Übersicht über die theoretischen Erklärungsversuche.

Da die beobachteten Erscheinungen in anomalen Dielelektrikas mit den Grundgleichungen des elektromagnetischen Feldes in ihrer allgemeinen Form nicht vereinbar sind, erfordert die theoretische Erklärung eine genaue Formulierung der Gesetze, die an ihre Stelle zu setzen sind, zunächst also die Angabe, welche unter jenen ihre Gültigkeit verlieren. Die abgeänderten Grundgesetze können dann eventuell auf atomistische Hypothesen aufgebaut werden.

[1]) H. JORDAN, Verh. d. D. Phys. Ges. 14. 451. 1912.

Zunächst seien einige Hypothesen erwähnt, die nur mehr historisches Interesse besitzen. Vielfach wurde die zuerst untersuchte Form anomalen Verhaltens, die Rückstandsbildung, zurückgeführt auf ein „allmähliches Eindringen der Elektrizität in den Isolator". Obwohl bereits in der älteren Literatur (z. B. von R. Kohlrausch im Jahre 1854) abgelehnt, findet sich diese Hypothese noch in neueren Werken vielfach erwähnt; experimentelle Gegenbeweise sind in neuerer Zeit geführt worden von Germanischskaja[1]) und Malclès[2]).

Daß die Rückstandsbildung eine gewisse Analogie mit der elektrolytischen Polarisation zeigt und daher möglicherweise mit ihr wesensverwandt ist, z. B. auf Wassergehalt der untersuchten Dielektrika beruhe, hat bereits Maxwell angedeutet. Auch J. Curie[3]) zieht diese Erklärungsmöglichkeit in Betracht, bemerkt aber selbst, daß sie das Superpositionsprinzip nicht zu erklären vermag. Auch eine molekulartheoretische Hypothese Riemanns[4]) wurde von Giese[5]) wegen ihrer Nichtübereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen abgelehnt.

Unter den einer präzisen Formulierung fähigen und zugleich mit den Versuchsergebnissen vereinbaren Theorien lassen sich drei Gruppen unterscheiden:

a) Die Grundgleichungen des elektromagnetischen Feldes werden unverändert beibehalten, das anomale Verhalten der Dielektrika aber auf Anomalien der Struktur (tatsächliche Inhomogenität eines scheinbar homogenen Mediums) zurückgeführt (Maxwells Theorie der geschichteten Dielektrika).

b) Die Abweichungen werden in den Gesetzen der Leitung gesucht; an Stelle einer konstanten spezifischen Leitfähigkeit tritt eine vom elektrischen Strom selbst beeinflußte, daher zeitlich und räumlich variable. Im speziellen erweist sich die Hypothese der Ionenleitung geeignet, die komplizierteren Beziehungen, die an Stelle des Ohmschen Gesetzes treten, zu erklären.

c) Die Abweichungen werden in Anomalien der dielektrischen Verschiebung gesucht; es besteht nicht im Sinne der allgemeinen Theorie Proportionalität zwischen Verschiebung und Feldstärke, sondern jene ist auch bedingt durch die vorhergegangenen Zustände des Dielektrikums (dielektrische Nachwirkung, Hysteresis). Auch hier kann eine von atomistischen Hypothesen ausgehende Darstellung die Natur der anomalen dielektrischen Vorgänge erläutern.

7. Anomalien der Struktur.

Wie Maxwell[6]) gezeigt hat, läßt sich aus planparallelen Schichten verschiedener Dielektrika, deren Relaxationszeiten verschieden sind, ein zusammengesetztes oder „geschichtetes" Dielektrikum herstellen, das die charakteristischen Eigenschaften eines rückstandsbildenden Mediums besitzt, obwohl jede einzelne Schichte durchaus sich den allgemeinen Grundgesetzen entsprechend verhält.

Es werde also ein Plattenkondensator vorausgesetzt, dessen Dielektrikum aus n planparallelen Schichten zusammengesetzt sei. Für irgendeine, durch den Index i gekennzeichnete Schicht bezeichne a_i, ε_i, σ_i, Θ_i, $\mathfrak{E}_i$ und $\mathfrak{D}_i$ beziehungsweise die Dicke, Dielektrizitätskonstante, spezifische Leitfähigkeit, Relaxationszeit, Feldstärke und dielektrische Verschiebung. Die Flächengröße aller Schichten sei der Einfachheit halber gleich Eins angenommen; ferner bezeichne E die Potentialdifferenz der leitenden Belegungen und I die — in allen Schichten gleiche — Stärke des totalen Stromes.

---

[1]) K. Germanischskaja, Dissert. Zürich 1903.
[2]) L. Malclès, C. R. **150**. 1319. 1910.
[3]) J. Curie, Ann. chim. phys. (6) **18**. 203. 1889.
[4]) B. Riemann, Ges. Werke, p. 48, 345, 353, 1876 (ausführliches Referat in G. Wiedemann, Handbuch der Elektrizität, 2. Aufl., Bd. II, p. 134, 1894).
[5]) W. Giese, Wied. Ann. **9**. 161. 1880.
[6]) J. C. Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism, 2. Aufl., Bd. I, §§ 328—330, 1873, deutsche Übersetzung von B. Weinstein, 1883, §§ 328—330.

Allgemein gilt dann in jeder Schichte ($i = 1, 2 \dots n$):

$$\mathfrak{D}_i = \frac{\varepsilon_i}{4\pi}\mathfrak{E}_i \quad ,$$

$$I(t) = \frac{d\mathfrak{D}_i}{dt} + \sigma_i \mathfrak{E}_i \quad ,$$

ferner:

$$\sum_i a_i \mathfrak{E}_i = E \quad .$$

Aus diesen Beziehungen berechnet MAXWELL: a) die disponible Ladung, b) den stationären Strom, c) den zeitlichen Verlauf des Freiwerdens des Rückstandes, d) die gesamte „absorbierte“ oder Rückstandsladung.

a) Werden die Belegungen des zunächst ladungsfreien Kondenrators zur Zeit $t = 0$ auf eine Potentialdifferenz E_0 gebracht, so ist — bei Vernachlässigung der Selbstinduktion — in unendlich kurzer Zeit ein Zustand hergestellt, bei dem die dielektrische Verschiebung in allen Schichten einen gemeinsamen Wert $\mathfrak{D}_i = \mathfrak{D}_0$ angenommen hat. Es ist daher:

$$\mathfrak{E}_i = \frac{4\pi}{\varepsilon_i}\mathfrak{D}_0 \quad \text{und} \quad E_0 = \sum a_i \mathfrak{E}_i = \mathfrak{D}_0 \sum \frac{4\pi a_i}{\varepsilon_i} = \frac{\mathfrak{D}_0}{C} \quad .$$

Die wahren Ladungen der beiden Belegungen sind: $\pm Q = \pm \mathfrak{D}_0 = \pm C E_0$, da die Größe der Belegungen als Flächeneinheit vorausgesetzt wurde. Die Größe Q als Ladung, die in unendlich kurzer Zeit (momentan) von den Belegungen aufgenommen wird, ist daher identisch mit der (p. 234) sogenannten „disponiblen“ Ladung und somit $C = 1 / \sum \frac{\varepsilon_i}{4\pi a_i}$ identisch mit der „geometrischen“ Kapazität. Diese ist also ebenso groß, als ob die Schichten sämtlich absolute Isolatoren wären, und nur von ihrer D. K. und Dicke abhängig.

b) Wird die Potentialdifferenz E_0 unendlich lange Zeit aufrecht erhalten, so stellt sich ein stationärer Zustand her, bei dem $I(\infty) = \text{konst.} = \sigma_i \mathfrak{E}_i$ ist.

Aus $E_0 = \sum a_i \mathfrak{E}_i$ ergibt sich:

$$E_0 = I(\infty) \sum \frac{a_i}{\sigma_i} = I(\infty) \cdot W \quad ,$$

d. h. der stationäre Endwert des Stromes ist unabhängig von den dielektrischen Eigenschaften der Schichten und entspricht dem Gesamtwiderstande der hintereinandergeschalteten Schichten.

c) Wird der Kondensator nach Herstellung des stationären Zustandes momentan entladen (Abfließen der disponiblen Ladung) und sofort wieder isoliert, so gilt unmittelbar vor der Entladung:

$$\mathfrak{E}_i(\infty) = \frac{I(\infty)}{\sigma_i} = \frac{1}{\sigma_i} \cdot \frac{E_0}{W}$$

$$\mathfrak{D}_i = \frac{\varepsilon_i}{4\pi} \mathfrak{E}_i = \Theta_i \frac{E_0}{W}$$

unmittelbar nach der Entladung ($t = 0$ mit neuerlichem Beginne der Zeitrechnung) ist die Verschiebung infolge des Abfließens der disponiblen Ladung in allen Schichten sprungweise um den Betrag $\mathfrak{D}_0 = C E_0$ herabgesetzt, wobei C durch den in a) gegebenen Ausdruck definiert ist. Also für $t = 0$;

$$\mathfrak{D}_i(0) = E_0 \left\{ \frac{\Theta_i}{W} - C \right\}$$

$$\mathfrak{E}_i(0) = E_0 \left\{ \frac{1}{\sigma_i W} - \frac{4\pi}{\varepsilon_i} C \right\}$$

für $t > 0$; $I(t) = 0$, da die Belegungen isoliert sind:

$$\mathfrak{E}_i(t) = \mathfrak{E}_i(0) \cdot e^{-\frac{t}{\theta_i}}$$

$$E(t) = \sum a_i \mathfrak{E}_i = E_0 \sum e^{-\frac{t}{\theta_i}} \left\{ \frac{a_i}{\sigma_i W} - \frac{4\pi a_i}{\varepsilon_i} C \right\}$$

$$Q(t) = C E(t) \quad .$$

Die Potentialdifferenz der Belegungen und die ihr proportionale disponible Ladung nimmt also bis zu einem Maximum zu und dann wieder asymptotisch auf Null ab; der zeitliche Verlauf läßt sich durch eine Summe von n Exponentialfunktionen darstellen, deren Potenzexponenten durch die Relaxionszeiten der n Schichten gegeben sind.

d) Wird nach Erreichung des stationären Zustandes der Kondensator dauernd kurzgeschlossen ($E = 0$), so gilt allgemein:

$$\mathfrak{E}_i(t) = \frac{I(t)}{\sigma_i} - \Theta_i \frac{d\mathfrak{E}_i}{dt}$$

$$\sum a_i \mathfrak{E}_i(t) = E(t) = 0 = I(t) W - \sum a_i \Theta_i \frac{d\mathfrak{E}_i(t)}{dt} \quad ,$$

also:

$$W \int_0^t I(t)\, dt = \sum a_i \Theta_i \{\mathfrak{E}_i(t) - \mathfrak{E}_i(0)\} \quad .$$

Es ist aber unmittelbar vor der Entladung ($t = 0$): $\mathfrak{E}_i(0) = \frac{1}{\sigma_i} \cdot \frac{E_0}{W}$ [vgl. c)], und für $t = \infty$: $\mathfrak{E}_i(\infty) = 0$, daher:

$$\int_0^\infty I(t)\, dt = -\frac{E_0}{W^2} \sum \frac{a_i \Theta_i}{\sigma_i} = -\frac{E_0}{W^2} \sum \frac{a_i \varepsilon_i}{4\pi \sigma_i^2} \quad .$$

Das Integral stellt aber die negative Summe der abfließenden Ladungen, also der disponiblen Ladung Q und der gesamten Rückstandsladung R dar, somit:

$$R = + E_0 \left\{ \frac{1}{W^2} \sum \frac{a_i \Theta_i}{\sigma_i} - C \right\} \; .$$

Die Größe R verschwindet, d. h. das geschichtete Dielektrikum ist rückstandsfrei, wenn zwar ε_i und σ_i in den einzelnen Schichten verschieden sind, die Relaxationszeit Θ_i aber in allen Schichten denselben Wert besitzt.

e) Der Fall, daß eine Wechselspannung $E(t) = E_0 \sin \frac{2\pi t}{\tau}$ an den Kondensator angelegt wird, wurde zunächst von Rowland[1]), später — unter Berichtigung eines kleinen Fehlers — von Grover[2]) theoretisch behandelt.

[1]) H. A. Rowland, Americ. Journ. of Math. 1. 53. 1878.
[2]) F. W. Grover, Bullet. of Bureau of Stand. Washington 7. 495. 1911.

Der Strom berechnet sich zu:

$$I(t) = M \cos \frac{2\pi t}{\tau} + N \sin \frac{2\pi t}{\tau} \quad ,$$

wobei

$$\frac{1}{M} = \frac{2\tau}{E_0} \sum \frac{a_i \varepsilon_i}{\varepsilon_i^2 + 4\tau^2 \sigma_i^2} \quad , \qquad \frac{1}{N} = \frac{4\tau^2}{E_0} \sum \frac{a_i \sigma_i}{\varepsilon_i^2 + 4\tau^2 \sigma_i^2} \quad ;$$

hieraus ergeben sich weiter die Werte für

„scheinbare Kapazität“ $C' = \dfrac{\tau}{2\pi} \dfrac{M}{E_0}$,

„scheinbaren Widerstand“ $W' = \dfrac{E_0}{N}$

und Verlustwinkel zu $\operatorname{tg} \delta = \dfrac{N}{M}$.

f) Das Gesetz des zeitlichen Verlaufes des Stromes $I(t)$ bei konstant erhaltener Spannung E_0 wurde von Maxwell nicht berechnet; er begnügte sich mit dem Hinweise, daß diese Funktion durch eine Differentialgleichung von der Ordnung $(n-1)$ definiert sei und daß aus der Form der Differentialgleichung hervorgehe, daß für den zeitlichen Verlauf des Rückstandstromes die Reihenfolge der Anordnung der n Schichten gleichgültig sei (für die unter a) bis e) berechneten Größen folgt dies unmittelbar aus den angegebenen Formeln). Die in der Literatur zu findende Behauptung, daß für Größe und Verlauf der Rückstandsbildung in einem geschichteten Dielektrikum nur die erste und letzte Schichte maßgebend sei, beruht daher auf einem Irrtum.

Denkt man sich die Reihenfolge der Schichten derart gewählt, daß die reziproken Werte der Relaxationszeit $\frac{1}{\Theta_i} = \varrho_i$ von der ersten bis zur letzten ansteigen, so kann gezeigt werden, daß der Strom $I(t)$ darstellbar ist durch:

$$I(t) = A_0 + \sum_1^{n-1}{}^k A_k e^{-\alpha_k t} \quad ;$$

dabei sind die $(n-1)$ Werte der α_k bestimmt durch die reellen Wurzeln der Gleichung:

$$\sum_1^n{}^i \frac{b_i}{\varrho_i - x} = 0 \quad ,$$

worin b_i eine Abkürzung für $\frac{4\pi a_i}{\varepsilon_i}$ ist. Diese Wurzeln genügen der Ungleichung:

$$\varrho_1 < \alpha_1 < \varrho_2 < \alpha_2 \ldots < \varrho_{n-1} < \varrho_n \quad ,$$

d. h. also, der anomale Strom in einem aus n Schichten bestehenden Dielektrikum läßt sich zusammensetzen aus $(n-1)$ Exponentialfunktionen, deren Koeffizienten α_k zwischen je zwei benachbarten Werten der aufsteigend geordneten ϱ_i Werte eingeschaltet sind. Die Koeffizienten A_k sind bestimmt durch ein System von n linearen Gleichungen, nämlich:

$$\frac{A_0}{\varrho_i} + \sum_1^{n-1}{}^i \frac{A_k}{\varrho_i - \alpha_k} = \text{konst.} \quad (\text{für } i = 1, 2, \ldots n \text{ gültig}).$$

g) Ersetzt man das aus diskreten Schichten zusammengesetzte Dielektrikum durch ein solches, in dem mit dem Abstande x von der einen Belegung D. K. und spezifischen Leitfähigkeit sich kontinuierlich ändern, also durch Funktionen $\varepsilon(x)$ und $\sigma(x)$ darstellbar sind, so wird in den Formeln a) bis e) die Größe a_i durch dx und die Summe durch ein Integral ersetzt, z. B.:

$$C = 4\pi \int_0^a \frac{dx}{\varepsilon(x)} \quad ; \qquad W = \int_0^a \frac{dx}{\sigma(x)} \text{ usw.}$$

Das unter f) behandelte Problem führt dann auf eine Integralgleichung; die Gültigkeit des Superpositionsprinzips ist aus ihr nachzuweisen (Schweidler)[1].

Für den speziellen Fall, daß $\varepsilon(x) = \text{konst.}$ und $\sigma(x) > 0$ läßt sich die Integralgleichung lösen, d. h. auf einfache Integrale gegebener Funktionen zurückführen.[2])

Ähnlich wie ein geschichtetes oder kontinuierlich inhomogenes Dielektrikum wird sich im allgemeinen ein solches von unregelmäßig körniger Struktur verhalten, falls die Relaxationszeiten der einzelnen Körner verschieden sind. Natürlich ist dann eine quantitative Darstellung in exakter Form nicht mehr durchführbar.

Inhomogenität (bezüglich der Relaxationszeit) ist daher eine hinreichende Bedingung für das Auftreten von Rückstandsbildung oder reversiblen anomalen Strömen, wie sowohl aus den theoretischen Beweisen Maxwells als auch aus Versuchsergebnissen an künstlich hergestellten geschichteten Dielektrikas hervorgeht. Für die Praxis wichtig ist die Folge, daß bei Präzisionskondensatoren unter Umständen das Klebemittel zwischen Belegung und Dielektrikum störend wirken kann.

Ob auch das anomale Verhalten von Dielektrikas nicht anderweitig erkennbarer Inhomogenität auf diese Weise zu erklären sei, hat Maxwell selbst in Frage gestellt. Die Tatsache, daß manche Stoffe, wie z. B. Paraffin, durch hinreichende Reinigung von Beimengungen ihre anfängliche Rückstandsbildung fast bis zur Unmerklichkeit verringern, wurde oft als Bestätigung dieser Theorie angeführt. Quantitative Ergebnisse, die Curtis[3]) und Grover[4]) an Glimmer- und an Paraffinpapierkondensatoren erhielten, sprachen nicht zugunsten der Maxwellschen Hypothese.

8. Anomalien der Leitung.

Eine andere Möglichkeit, die anomalen Erscheinungen der Dielektrika zu erklären, besteht darin, die Annahme einer konstanten spezifischen Leitfähigkeit aufzugeben, vielmehr vorauszusetzen, daß die Leitfähigkeit durch den Stromdurchgang selbst beeinflußt werde. Speziell die Zurückführung der Leitung auf konvektiven Ladungstransport durch bewegliche Ladungsträger oder „Ionen" im weitesten Sinne des Wortes, also die Einführung atomistischer Vorstellungen, läßt das Auftreten solcher Erscheinungen qualitativ leicht erklären.

So wurde zuerst von Warburg[5]) und dann von Reich[6]) die bei vielen schlechtleitenden Flüssigkeiten zu beobachtende Abnahme der Stromstärke mit

[1]) E. v. Schweidler, Ann. (4) **24**. 730. 1907.
[2]) Den Beweis verdanke ich einer freundlichen brieflichen Mitteilung Herrn Prof. G. Herglotz' in Leipzig.
[3]) H. L. Curtis, Bull. Bur. of Stand. Washington **6**. 432. 1910.
[4]) F. W. Grover, Bull. Bur. of Stand. Washington **7**. 495. 1911.
[5]) E. Warburg, Wied. Ann. **54**. 396. 1895.
[6]) M. Reich, Dissert. Berlin 1900.

der Dauer des Stromdurchganges erklärt durch das Vorhandensein dissoziierter Verunreinigungen, die sich durch Destillation u. dgl. nicht vollständig entfernen lassen, aber durch den Strom selbst ausgeschieden werden („elektrische Reinigung").

In etwas allgemeinerer Weise hat SCHWEIDLER[1]) die Frage nach der Natur der Ionen — ob durch Dissoziation von Beimengungen oder des Dielektrikums selbst entstanden — vorläufig unentschieden gelassen und die zeitliche Abnahme des Stromes sowie die Abweichungen vom OHMschen Gesetze (vgl. p. 235) in schlechtleitenden Flüssigkeiten mit den Vorgängen in ionisierten Gasen verglichen, also auf eine Änderung der Ionenverteilung durch den Strom zurückgeführt. Der experimentelle Nachweis [SCHWEIDLER[2]), GÄDEKE[3])], daß tatsächlich in flüssigen Dielektrikas Volumladungen auftreten, und zwar positive in der Umgebung der Kathode, negative an der Anode, zeigte zugleich, daß sich die Dissymetrien bezüglich der Richtung des Stromdurchganges analog wie die bekannten unipolaren Leitungsvorgänge in Gasen deuten lassen.

Ein beiläufiges Schema[4]) der Vorgänge in einem flüssigen schlechtleitenden Dielektrikum wäre daher folgendes:

Analog wie in ionisierten Gasen stellt sich bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes zwischen einem ionenerzeugenden Prozesse — quantitativ durch die „Ionisierungsstärke" q, die Zahl der in der Volum- und Zeiteinheit gebildeten Ionenpaare, charakterisiert — und der „Wiedervereinigung" der Ionen ein stationäres Gleichgewicht her, bei dem n_0 Ionenpaare in der Volumeinheit vorhanden sind; bezeichnet e die Ionenladung, u_1 und u_2 die „spezifischen Geschwindigkeiten" oder „Beweglichkeiten" der positiven und negativen Ionen, so ist in diesem Falle die spezifische Leitfähigkeit gegeben durch:

$$\sigma_0 = n_0 e (u_1 + u_2) \quad .$$

Nach Einschaltung eines elektrischen Feldes hat der ionenerzeugende Prozeß nicht nur die Wiedervereinigung, sondern auch die durch den Strom bewirkte Ionenausscheidung zu decken, die Zahl der Ionen in der Volumeinheit sinkt daher vom Anfangswerte n_0 auf einen Endwert n, und entsprechend sinkt auch die Leitfähigkeit und die Stromstärke. Im stationären Endzustande ist n und σ um so stärker erniedrigt, je höher die Spannung und daher die Stromstärke ist; wie in Gasen wächst daher der stationäre Endwert langsamer als die Spannung und nähert sich asymptotisch einem Grenzwerte („Sättigungsstrom"), der allerdings in flüssigen Dielektrikas zunächst experimentell nicht erreicht wurde.

Versuche, die charakteristischen Größen: q, n_0, u_1 und u_2 sowie den „Koeffizienten der Wiedervereinigung" α zu ermitteln, blieben ohne positives Resultat, da die einfachen der Gasionentheorie entnommenen Voraussetzungen sich als nicht exakt erfüllt erwiesen; doch konnte die Summe der spezifischen Geschwindigkeiten $(u_1 + u_2)$ in verschiedenen Flüssigkeiten der Größenordnung nach geschätzt werden; auch deuteten die Resultate an, daß gleichzeitig nebeneinander Ionen von sehr verschiedenen Beweglichkeiten vorhanden seien. Bei ähnlichen Versuchen an reinem Äthyläther konnte SCHRÖDER[5]) vollständige Sättigung erzielen; ferner schloß er aus seinen Ergebnissen, daß die anfängliche Abnahme des Stromes auch durch Diffusionsvorgänge bestimmt sei und daß an der Leitung unter Umständen auch die in den Elektroden okkludierten Gase beteiligt sind.

1) E. v. SCHWEIDLER, Wiener Sitzungsber. **109**. 964. 1900; **111**. 579. 1902; auch Ann. (4) **4**. 307. 1900; (4) **5**. 483. 1901.
2) E. v. SCHWEIDLER, Wiener Sitzungsber. **109**. 964. 1900; **111**. 579. 1902; auch Ann. (4) **4**. 307. 1900; (4) **5**. 483. 1901.
3) H. GÄDEKE, Dissert. Heidelberg 1901.
4) E. v. SCHWEIDLER, Wiener Sitzungsber. **113**. 881. 1904.
5) J. SCHRÖDER, Ann. (4) **29**. 125. 1909.

Eine exaktere Theorie der Ionenverteilung und der Beziehung zwischen Stromstärke und Spannung entwickelte MIE[1]).

Von Bedeutung ist ferner die von LANGEVIN[2]) theoretisch abgeleitete Formel:

$$\frac{\varepsilon\,\alpha}{4\pi(u_1+u_2)} = \eta \leqq 1 \quad ,$$

worin ε die D.K., α der Koeffizient der Wiedervereinigung (entsprechend der Gleichung $\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2$), u_1 und u_2 die Beweglichkeiten der beiden Ionenarten sind. η ist eine durch eine Wahrscheinlichkeit definierte Größe, also ihrer Natur nach ein echter Bruch, der aber in dichten Gasen und in Flüssigkeiten praktisch den Wert 1 erreicht.

Eine günstigere Grundlage für den Vergleich mit den theoretischen Resultaten bieten die Erscheinungen in flüssigen Dielektrikas, die an sich eine sehr geringe „Eigenleitfähigkeit" besitzen, aber durch Einwirkung von Becquerelstrahlen ionisiert werden. An durch die durchdringende Strahlung des Radiums ionisiertem Hexan konnte JAFFÉ[3]) feststellen, daß die Beziehung zwischen Strom und Spannung sich in der Form darstellen lasse: $I = aE + f(E)$, wobei $f(E)$ mit wachsendem Argument von Null zu einem endlichen Grenzwerte ansteigt. Der Strom besteht also aus einem Teile, der dem OHMschen Gesetze folgt, und einem Teile, der sich analog wie der Strom in einem ionisierten Gase verhält. JAFFÉ erklärt dies durch die Annahme, daß zwei Arten von Ionenpaaren vorhanden seien, schwerbewegliche, die den ersten, und leichtbewegliche, die den zweiten Bestandteil liefern.

Aus analogen Versuchen konnten BÖHM-WENDT und SCHWEIDLER[4]) die Größe $(u_1 + u_2)$ für die leichter bewegliche Ionenart bestimmen; es ergab sich z. B. für Petroläther $(u_1 + u_2) = 4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$, für Vaselinöl $0{,}05 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$.

Weitere Versuche von JAFFÉ[5]) lieferten die Werte u_1 und u_2 einzeln, z. B. $u_1 = 6 \cdot 10^{-4}$, $u_2 = 4 \cdot 10^{-4}$ für Hexan; sie ergaben aber, daß das in Gasen geltende Gesetz der Wiedervereinigung $\left(\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2\right)$ ersetzt werden müsse durch: $\frac{dn}{dt} = -\alpha n^p$, worin p zu 1,84 ermittelt wurde.

Doch konnte VAN DER BIJL[6]) die Gültigkeit des ersten Gesetzes ($p = 2$) experimentell sicherstellen, ferner die Richtigkeit der oben erwähnten LANGEVINschen Formel bestätigen und die Werte von α, u_1, u_2 sowie der Diffusionskoeffizienten der Ionen bestimmen.

Es sind also die Leitungsvorgänge in künstlich ionisierten flüssigen Dielektrikas durch eine Theorie der Ionenleitung, die der für ionisierte Gase aufgestellten ganz analog ist, in befriedigender Weise erklärt und für die Bestimmung der wichtigsten Größen (Beweglichkeiten, Wiedervereinigungskoeffizient usw.) sind bereits brauchbare Methoden ausgearbeitet.

Verwickelter sind die Verhältnisse bei der sogenannten „Eigenleitfähigkeit" der flüssigen Dielektrika: nach JAFFÉ[7]) erfolgt in diesem Falle die Ionenbildung

[1]) G. MIE, Ann. (4) **26**. 597. 1908.
[2]) P. LANGEVIN, C. R. **146**. 1011. 1908.
[3]) G. JAFFÉ, Journ. de Phys. (4) **5**. 263. 1906; Ann. (4) **25**. 257. 1908 u **28**. 326. 1909.
[4]) C. BÖHM-WENDT und E. v. SCHWEIDLER, Phys. Ztschr. **10**. 379. 1909.
[5]) G. JAFFÉ, Ann. (4) **32**. 148. 1910.
[6]) H. J. VAN DER BIJL, Ann. (4) **39**. 170. 1912; Verh. d. D. Phys. Ges. **15**. 102 und 210. 1913.
[7]) G. JAFFÉ, Ann. (4) **36**. 25. 1911.



teils innerhalb des ganzen Volumens der Flüssigkeit — wobei die Strahlung der allgemein verbreiteten radioaktiven Stoffe mitbeteiligt ist — teils als Oberflächeneffekt an den Elektroden. Neben den so erzeugten leichtbeweglichen Ionen sind aus ihnen durch Umbildung entstandene schwer bewegliche Ionen in großer Zahl vorhanden, sowie solche, die von Verunreinigungen herrühren. Qualitativ lassen sich aber auch hier die Erscheinungen in analoger Weise wie in Gasen und künstlich ionisierten Flüssigkeiten darstellen.

Damit sind im wesentlichen die Anomalien, die dem irreversiblen Typus des anomalen Stromes entsprechen, aufgeklärt.

Es liegt nahe, auch die Anomalien vom reversiblen Typus auf Ionenleitung zurückzuführen, indem man die durch das Feld bewirkte Inhomogenität der Ionenverteilung (vgl. p. 251) und damit der Leitfähigkeit berücksichtigt und die im vorigen Abschnitte ausgeführte Theorie der inhomogenen Dielektrika anwendet. In einem ionisierten Medium ist ja nur bei sehr kleiner Feldstärke (OHMschen Strom) oder bei sehr großer (Sättigungsstrom) die Zahl der Ionen in der Volumeinheit eine konstante, im allgemeinen Falle des halbgesättigten Stromes aber an den Elektroden stärker erniedrigt als in der Mitte; ein ursprünglich homogenes Dielektrikum wird also inhomogen infolge des Stromdurchganges.

Es läßt sich aber zeigen (SCHWEIDLER)[1], daß in einem ionisierten Medium die charakteristischen Erscheinungen des reversiblen anomalen Stromes nicht auftreten können, insbesondere daß das Superpositionsprinzip sich nicht auf diese Weise erklären läßt. Dies gilt sowohl für das einfachere Modell eines Dielektrikums, in dem nur je eine Art von positiven und negativen Ionen gebildet wird, als auch für solche, in denen nebeneinander zwei Arten, leicht- und schwerbewegliche, angenommen werden. In Übereinstimmung damit steht es, daß eben an flüssigen Dielektrikas der reversible anomale Strom nicht beobachtet wird.

Unter Anerkennung dieser Gegengründe sucht BIALOBJESKI[2]) die anomalen (reversiblen) Vorgänge in festen Dielektrikas zu erklären, indem er eine Ionenleitung analog wie in flüssigen annimmt, außerdem aber eine von vornherein bestehende — nicht erst durch den Strom erzeugte — Inhomogenität bezüglich der Leitfähigkeit. Speziell wird eine körnige Struktur der festen Dielektrika vorausgesetzt, bei der die Übergangsschichten zwischen den einzelnen Körnern kein Durchwandern von Ionen zulassen, also nichtleitend sind, während im Innern der Körner eine Ionenleitung stattfindet, nur quantitativ gegenüber der in flüssigen Dielektrikas durch sehr kleine Werte des Wiedervereinigungskoeffizienten α und der Beweglichkeiten ausgezeichnet. Es ist zweifellos, daß ein hypothetisches Medium dieser Beschaffenheit die charakteristischen Eigenschaften eines rückstandsbildenden aufweisen muß, und daß auch das Superpositionsprinzip gültig sein wird. Das Wesentliche der Hypothese liegt eben in der Annahme einer von vorneherein bestehenden Inhomogenität. Man kann daher die BIALOBJESKIsche Theorie als einen Spezialfall der MAXWELLschen auffassen, bei dem die Natur der Inhomogenität spezieller, nämlich unter Einführung atomistischer Vorstellungen über die Art des Leitungsvorganges (Ionenleitung) erklärt wird.

9. Anomalien der dielektrischen Verschiebung.

Eine dritte Gruppe von Erklärungsversuchen setzt voraus, daß die Gesetze der dielektrischen Verschiebung von den Annahmen der allgemeinen Theorie abweichen. An Stelle der einfachen Proportionalität zwischen der jeweiligen Verschiebung und der Feldstärke tritt eine kompliziertere Beziehung, derart, daß der Wert des Vektors $\mathfrak{D}$ nicht bloß durch den gleichzeitigen Wert von $\mathfrak{E}$, sondern

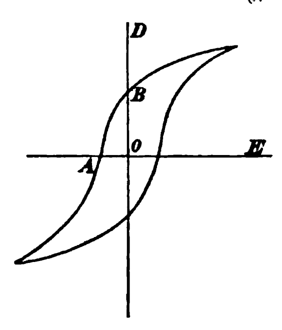
[1]) E. v. SCHWEIDLER, Wiener Sitzungsber. **116**. 735. 1907.
[2]) T. BIALOBJESKI, Le Radium **9**. 250. 1912.

auch durch die vorhergegangenen Zustände des Dielektrikums bedingt ist. Ähnliche Beziehungen bestehen zwischen Deformation und Kraft bei elastischen Medien und zwischen Induktion und Feldstärke bei ferromagnetischen. Allgemein werden darauf beruhende Erscheinungen als „Nachwirkungserscheinungen" oder als „Hysteresis" bezeichnet.

Unter den zahlreichen allgemeiner und unbestimmter gehaltenen Hypothesen von einer dielektrischen Nachwirkung oder Hysteresis finden sich einige, welche die funktionelle Beziehung zwischen der Verschiebung und den vorhergegangenen und gleichzeitigen Werten der Feldstärke schärfer formulieren.

a) Dielektrische Hysteresis im engeren Sinne.

Mit diesem Namen bezeichnet BEAULARD[1]) jene hypothetische Form dielektrischer Nachwirkung, die den bekannten Gesetzen der magnetischen Hysteresis entsprechen würde: Bei variabler elektrischer Feldstärke $\mathfrak{E}$ ist der jeweilige Wert der dielektrischen Verschiebung $\mathfrak{D}$ größer bei abnehmendem als bei zunehmendem $\mathfrak{E}$; bei zyklischer Elektrisierung (Wechselspannung) ergibt daher eine graphische Darstellung des Zusammenhanges von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{D}$ eine geschlossene Kurve („Hysteresisschleife"), wie es die Figur 132 darstellt.



Figur 132.

Analog den im Magnetismus üblichen Benennungen wäre OA als „dielektrische Koerzitivkraft" und OB als „dielektrische Remanenz" zu bezeichnen. Die Fläche, die von der Hysteresisschleife eingeschlossen wird, bildet ein Maß für den Energieverlust innerhalb einer Periode, also für die auf p. 239 mit $A\tau$ bezeichnete Größe.

Das dort angeführte experimentelle Ergebnis, daß $A\tau$ prop. E^n sei, wobei n öfters denselben Wert wie in der analogen Beziehung für magnetischen Hysteresisverlust (etwa 1,6) annimmt, wurde bisweilen als Bestätigung dieser Hypothese aufgefaßt.

Die eingehenden Untersuchungen BEAULARDS zeigen aber ihre Unhaltbarkeit; der stationäre Endwert der dielektrischen Verschiebung bleibt der Feldstärke proportional, nur tritt er zeitlich verspätet ein; die jeweilige Abweichung von diesem Endwerte ist durch die Änderungsgeschwindigkeit der Feldstärke, also durch die Periodendauer τ bestimmt; im Gegensatz hierzu ist bei der magnetischen Hysteresis die Periode von minder wesentlichem, vielmehr die Amplitude der zyklischen Magnetisierung von ausschlaggebendem Einflusse.

Versuche von GERMANISCHSKAJA[2]), eine dielektrische Koerzitivkraft nachzuweisen, fielen ebenfalls in der Mehrzahl der Fälle negativ aus.

Über die Gesetze des zeitlichen Verlaufes des anomalen Stromes enthält diese Hypothese überhaupt keine Angabe.

b) Dielektrische Nachwirkung (viskose Hysteresis).

Als Grundlage einer brauchbaren Theorie ist das Gesetz zu betrachten, welches den zeitlichen Verlauf der dielektrischen Verschiebung $\mathfrak{D}(t)$ angibt, wenn die elektrische Feldstärke eine gegebene Funktion $\mathfrak{E}(t)$ der Zeit ist.

In ganz allgemeiner Form hat HOPKINSON[3]) die von BOLTZMANN für die elastische Nachwirkung aufgestellten Gesetze auf die dielektrische Nachwirkung übertragen mit dem Ansatze:

[1]) F. BEAULARD, Journ. de Phys. (3) **9.** 318. 1900.
[2]) K. GERMANISCHSKAJA, Dissert. Zürich 1903.
[3]) J. HOPKINSON, Phil. Trans. **166.** 489. 1876; **167.** 599. 1877.

$$\mathfrak{D}(t) = \frac{\varepsilon}{4\pi}\mathfrak{E}(t) + \int_0^\infty \mathfrak{E}(t-\omega)\psi(\omega)\,d\omega \quad ,$$

d. h. die tatsächlich zur Zeit t bestehende Verschiebung ist nicht bloß durch den momentanen Wert der Feldstärke bedingt, sondern auch durch die Nachwirkung der vorherigen (um eine Zeit ω zurückgelegenen) Werte von $\mathfrak{E}$. Jede solche Nachwirkung nimmt mit der seither verflossenen Zeit ω nach einer bestimmten Funktion $\psi(\omega)$ ab, und die einzelnen Nachwirkungen lagern sich unabhängig übereinander. Das für die Rückstandsbildung experimentell beobachtete und z. B. in der MAXWELLschen Theorie der geschichteten Dielektrika als Konsequenz der Annahmen ableitbare Superpositionsprinzip ist also hier in der Grundannahme enthalten.

Über die Form der Funktion $\psi(\omega)$ macht HOPKINSON keine speziellen Annahmen; aus Versuchen schließt er, daß eine Summe von zwei Exponentialgliedern: $a_1 e^{-\alpha_1 t} + a_2 e^{-\alpha_2 t}$ nicht ausreicht, daß aber möglicherweise eine größere Zahl solcher Glieder zur Darstellung von $\psi(\omega)$ genügen würde.

Von einem mechanischen Bilde des elektrischen Feldes ausgehend behandelt HOLLEVIGUE[1]) die dielektrische Verschiebung wie eine elastische Deformation und zerlegt sie in zwei Bestandteile, einen dem Äther und einen den Molekülen zugeordneten. Durch die Annahme, daß beim zweiten Bestandteile auch einem Reibungswiderstande vergleichbare Kräfte wirksam sind, gelangt er zum Ansatze:

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{D}' + \mathfrak{D}''$$

$$\mathfrak{D}' = \frac{\varepsilon}{4\pi}\mathfrak{E}$$

$$a\frac{d^2\mathfrak{D}''}{dt} = \mathfrak{E} - b\,\mathfrak{D}'' - c\frac{d\mathfrak{D}''}{dt} \quad (a,\ b,\ c \text{ Konstante}).$$

Bei der Diskussion der Konsequenzen, die sich aus diesen Annahmen für das Verhalten eines Kondensators bei Wechselspannung ergeben, gelangt GROVER[2]) zu dem Resultate, daß mit abnehmender Periodendauer die scheinbare Kapazität zunächst abnimmt und ein Minimum erreicht, das kleiner als die „geometrische Kapazität" ist, bei weiter abnehmender Periode aber wieder asymptotisch sich dem Grenzwerte der geometrischen Kapazität nähert. Da die empirischen Ergebnisse dem widersprechen, lehnt GROVER diese Theorie ab.

Einen formal ganz ähnlichen Ansatz entnimmt DÉCOMBE[3]) der LORENTZschen Elektronentheorie:

$$a\frac{d^2\mathfrak{P}}{dt^2} = \mathfrak{E} - b\,\mathfrak{P} - c\frac{d\mathfrak{P}}{dt} \quad ,$$

worin $\mathfrak{P}$ die Polarisation und a, b, c positive Konstante sind. Indem DÉCOMBE das Glied $a\frac{d^2\mathfrak{P}}{dt^2}$ vernachlässigt, d. h. von sehr rasch veränderlichen Feldern (elektromagnetischen Wellen) absieht, vereinfacht er die Gleichung in

$$\frac{d\mathfrak{P}}{dt} = -\frac{1}{c}\left[b\,\mathfrak{P} - \mathfrak{E}\right] \quad .$$

[1]) L. HOLLEVIGUE, Journ. de Phys. 6. 113. 120 und 153. 1897.
[2]) F. W. GROVER, Bull. Bur. of Stand. Washington 7. 495. 1911.
[3]) L. DÉCOMBE, Journ. de Phys. (5) 2. 181. 1912.

Es folgt also für die Polarisation eine analoge Gleichung, wie sie bereits vorher PELLAT[1]) für die Verschiebung angenommen hatte.

Er zerlegt ebenfalls die Verschiebung in zwei Bestandteile:

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{D}' + \mathfrak{D}'' \ .$$

Der erste Teil genügt den Voraussetzungen der allgemeinen Theorie, es ist jederzeit

$$\mathfrak{D}'(t) = \frac{\varepsilon}{4\pi}\,\mathfrak{E}(t) \ .$$

Für den zweiten Teil gilt die Differentialgleichung:

$$\frac{d\,\mathfrak{D}''(t)}{dt} = \alpha\,[\mathfrak{D}''(\infty) - \mathfrak{D}''(t)] = \alpha\left[\eta\,\frac{\varepsilon}{4\pi}\,\mathfrak{E}(t) - \mathfrak{D}''(t)\right] \ ,$$

d. h. $\mathfrak{D}''$ strebt einem ebenfalls der Feldstärke proportionalen Endwerte $\mathfrak{D}''(\infty)$ zu und die Änderungsgeschwindigkeit ist der vorhandenen Abweichung von diesem Endwerte proportional.

PELLAT nennt $\mathfrak{D}'$ die „fiktive Polarisation" und $\mathfrak{D}''$ die „wahre", SCHWEIDLER hat die Benennungen „normale" und „viskose" Verschiebung vorgeschlagen.

Es gilt also bei konstanter Feldstärke $\mathfrak{E}_0$ für $t > 0$:

$$\mathfrak{D}'' = \eta\,\frac{\varepsilon}{4\pi}\,\mathfrak{E}_0\left[1 - e^{-\alpha t}\right]$$

$$I(t) = \frac{d\,\mathfrak{D}''}{dt} = \alpha\,\eta\,\frac{\varepsilon}{4\pi}\,\mathfrak{E}_0\,e^{-\alpha t} \ .$$

Die den zeitlichen Verlauf des Rückstandsstromes bestimmende Funktion $\beta\,\varphi(t)$ (vgl. p. 237) nimmt also die einfache Form $\alpha\,\eta \cdot e^{-\alpha t}$ an; die gesamte Rückstandsladung wird $R = \eta\,Q$, wenn Q wieder die dem Teile $\mathfrak{D}'$ entsprechende disponible Ladung bezeichnet.

Bei beliebig veränderlicher Feldstärke $\mathfrak{E}(t)$ findet man durch Integration der obigen Differentialgleichung:

$$\mathfrak{D}''(t) = e^{-\alpha t}\int_{-\infty}^{t}\alpha\,\eta\,\frac{\varepsilon}{4\pi}\,\mathfrak{E}(u)\,e^{\alpha u}\,du = \alpha\,\eta\,\frac{\varepsilon}{4\pi}\int_{0}^{\infty}\mathfrak{E}(t-\omega)\,e^{-\alpha\omega}\,d\omega$$

und somit:

$$\mathfrak{D}(t) = \frac{\varepsilon}{4\pi}\,\mathfrak{E}(t) + \alpha\,\eta\,\frac{\varepsilon}{4\pi}\int_{0}^{\infty}\mathfrak{E}(t-\omega)\,e^{-\alpha\omega}\,d\omega \ .$$

Die zeitliche Veränderung von $\mathfrak{D}$ entspricht somit dem Superpositionsprinzip und die PELLATsche Theorie kann als ein Spezialfall der HOPKINSONschen aufgefaßt werden, indem $\psi(\omega)$ proportional $e^{-\alpha\omega}$ gesetzt wird.

Vermöge der auf p. 245 ausgeführten Beziehungen lassen sich dann auch die Vorgänge im Wechselfeld einfach darstellen, indem man die Substitutionen

[1]) H. PELLAT, C. R. **128**. 1312. 1899; Ann. chim. (7) **18**. 150 und 571. 1899; Journ. de Phys. (3) **9**. 313. 1900.

$$\beta = \alpha\eta \quad \text{und} \quad \varphi(t) = e^{-\alpha t}$$

vornimmt.

Während Pellat die Abweichung des empirisch gefundenen Gesetzes für den zeitlichen Verlauf des anomalen Stromes von dem einfachen Exponentialgesetze seiner Theorie auf Beobachtungsfehler zurückführt, wies Schweidler[1]) darauf hin, daß dies insbesondere bei den sorgfältigen Messungen von R. Kohlrausch[2]), Hopkinson[3]), Giese[4]), Dieterici[5]) und J. Curie[6]) sowie bei seinen eigenen Messungen ausgeschlossen sei.

Er modifizierte daher die Pellatsche Theorie durch die Annahme, daß die anomale oder viskose Verschiebung $\mathfrak{D}''$ sich aus einer endlichen oder unendlichen Zahl von Gliedern zusammensetze, deren jedes der Pellatschen Differentialgleichung genüge, bei denen aber die Werte von η und α verschieden seien, also:

$$\mathfrak{D} = \frac{\varepsilon}{4\pi}\mathfrak{E} + \sum{}^{i}\mathfrak{D}_i'' \,, \quad \text{wobei} \quad \frac{d\mathfrak{D}_i''}{dt} = \alpha_i\left[\eta_i\frac{\varepsilon}{4\pi}\mathfrak{E} - \mathfrak{D}_i''\right] \,.$$

Bei konstantem elektrischen Felde ist daher:

$$\mathfrak{D}(t) = \frac{\varepsilon}{4\pi}\mathfrak{E}_0\left[1 + \sum{}^{i}\eta_i(1 - e^{-\alpha_i t})\right]$$

$$\mathfrak{D}(\infty) = \frac{\varepsilon}{4\pi}\mathfrak{E}_0\left[1 + \sum\eta_i\right]$$

$$I(t) = \frac{d\mathfrak{D}}{dt} = \frac{\varepsilon}{4\pi}\mathfrak{E}_0\cdot\sum{}^{i}\alpha_i\eta_i e^{-\alpha_i t} \,.$$

Diese Darstellung entspricht also der Hopkinsonschen Theorie, wenn $\psi(\omega)$ proportional $\sum\alpha_i\eta_i e^{-\alpha_i t}$ gesetzt wird; auch ist diese Summe mit der charakteristischen Zeitfunktion $\beta\varphi(t)$ von p. 237 identisch.

Wenn eine unendliche Zahl von Gliedern vorausgesetzt wird, ist die Summe durch ein Integral und η_i durch $\eta(\alpha)d\alpha$ zu ersetzen; die „Verteilungsfunktion“ $\eta(\alpha)$ gibt dann an, welchen Beitrag zum stationären Endwert der Verschiebung jene Glieder liefern, deren Zeitkonstante zwischen den Werten α und $\alpha + d\alpha$ liegt.

Obige Gleichungen gehen daher über in:

$$\mathfrak{D}(t) = \frac{\varepsilon}{4\pi}\mathfrak{E}_0\left[1 + \int_0^\infty \eta(\alpha)(1 - e^{-\alpha t})\,d\alpha\right] \,,$$

$$\mathfrak{D}(\infty) = \frac{\varepsilon}{4\pi}\mathfrak{E}_0\left[1 + \int_0^\infty \eta(\alpha)\,d\alpha\right] \,,$$

$$I(t) = \frac{\varepsilon}{4\pi}\mathfrak{E}_0\int_0^\infty \alpha\,\eta(\alpha)\,e^{-\alpha t}\,d\alpha \,.$$

---

1) E. v. Schweidler, Wiener Sitzungsber. **116**. 1055. 1907; Ann. (4) **24**. 711. 1907.
2) R. Kohlrausch, Pogg. Ann. **91**. 56. 1854.
3) J. Hopkinson, l. c. und Phil. Mag. (5) **2**. 314. 1876.
4) W. Giese, Wied. Ann. **9**. 161. 1880.
5) C. Dieterici, Wied. Ann. **25**. 545. 1885.
6) J. Curie, Ann. chim. phys. (6) **18**. 203. 1889.

Die Zerlegung der anomalen Verschiebung in eine beliebige Anzahl von Gliedern, deren jedes eine einfache Exponentialfunktion ist, gestattet natürlich, auch jede beliebige empirisch gegebene Funktion $\beta\varphi(t)$ für den zeitlichen Verlauf des Rückstandstromes darzustellen, falls nur $\varphi(t)$ und alle seine Ableitungen stetig abnehmende Funktionen sind. So z. B. erhält man die p. 236 erwähnte empirische Näherungsformel: $\varphi(t) = t^{-n}$ (wobei $n < 1$) aus der Annahme:

$$\eta(\alpha) = \frac{\alpha^{n-2}}{\Gamma(1-n)} \cdot$$

Diese Zerlegung hat also zunächst den Charakter einer mathematischen Fiktion, etwa vergleichbar der Darstellung einer willkürlichen periodischen Funktion durch eine FOURIERsche Reihe. Ein anomales Dielektrikum ist hiernach in seinem Verhalten quantitativ zu charakterisieren durch die Angabe seiner D. K. ε und seiner spezifischen Leitfähigkeit σ und einer beliebigen Zahl von Konstanten α_i und η_i, eventuell einer „Verteilungsfunktion" $\eta(\alpha)$.

Es läßt sich aber auch (SCHWEIDLER, l. c.) sowohl für die einfache PELLATsche als für die modifizierte Theorie eine auf atomistische Vorstellungen aufgebaute physikalische Interpretation finden:

Die Erscheinungen der dielektrischen Polarisation wurden früher zurückgeführt auf die Einlagerung leitender Teilchen in das Dielektrikum (vgl. die MOSOTTI-CLAUSIUSsche Formel auf p. 175), oder es werden die Moleküle selbst als leitend, die intermolekularen Zwischenräume als nichtleitend angesehen. Die neuere Elektronentheorie ersetzt die „leitenden" Moleküle durch solche, in denen Elementarquanten (gebundene Elektronen und positive Restatome) durch „quasielastische" Kräfte aneinander gebunden sind. Insofern einem solchen System eine bestimmte Eigenschwingungsdauer zukommt, wird es als „Resonator" aufgefaßt, und die Erscheinungen der Dispersion und Absorption elektromagnetischer Wellen werden auf diese Weise theoretisch behandelt.

Hypothetisch kann man nun neben solchen Resonatoren, die eine mehr oder minder gedämpfte Schwingung ausführen können und die sich in relativ langsam veränderlichen Feldern ohne merkliche Phasendifferenz in ihre jeweilige Gleichgewichtslage einstellen, auch Moleküle (Ladungskomplexe) annehmen, deren Bewegung eine aperiodisch gedämpfte ist. Statt durch Eigenschwingungsdauer und Dämpfungsverhältnis, kann durch eine „molekulare Relaxationszeit Θ" das betreffende Molekül charakterisiert werden. In relativ langsam veränderlichen Feldern erfolgt ihre Einstellung in die Gleichgewichtslage mit merklicher Verzögerung.

Die Annahme, daß nur eine Sorte solcher aperiodisch gedämpfter Resonatoren vorhanden sei, deren molekulare Relaxationszeit den gemeinsamen Wert Θ besitzt, führt zur PELLATschen Theorie; die Konstante α ist das Reziproke von Θ und die Größe η gibt an, in welchem Verhältnis die von den aperiodischen Molekülen herrührende dielektrische Polarisation zu der restlichen, nicht von ihnen herrührenden, Verschiebung steht; η ist also proportional der Zahl der in der Volumeinheit enthaltenen aperiodischen Moleküle.

Die modifizierte Theorie setzt voraus, daß verschiedene Sorten solcher Moleküle vorhanden seien; die α_i sind wieder ihre reziproken Relaxationszeiten, die η_i proportional ihrer Anzahl in der Volumeinheit; eventuell wird angenommen, daß alle Werte von 0 bis ∞ für α vertreten sind und $\eta(\alpha)$ das Verteilungsgesetz der relativen Häufigkeit der Sorten darstelle.

Der Zerlegung der charakteristischen Zeitfunktion $\beta\varphi(t)$ in eine Summe von einfachen Exponentialfunktionen entspricht daher physi-

kalisch die Sonderung der dielektrischen Wirkungen, die von verschiedenen Gruppen unter sich gleichartiger Moleküle hervorgebracht werden.

Was die empirische Bestätigung dieser Theorie betrifft, hat zunächst GROVER[1]) aus den Ergebnissen seiner Versuche an Papierkondensatoren (vgl. p. 241) geschlossen, daß im Gegensatze zu den anderen Theorien nur diese verallgemeinerte PELLATsche, bzw. spezialisierte HOPKINSONsche Formulierung imstande sei, die beobachteten quantitativen Verhältnisse richtig darzustellen; in der Regel reichten drei Glieder (also 6 Konstanten: α_1, α_2, α_3, η_1, η_2, η_3) aus zu einer der Beobachtungsgenauigkeit entsprechenden Berechnung der gemessenen Größen (Verlustwinkel, scheinbare Kapazität usw.). Hingegen ergaben die Versuche WAGNERS[2]), daß eine genauere Darstellung im allgemeinen eine sehr große Anzahl von Gliedern mit sehr verschiedenen Werten von α erfordere; mit großer Annäherung erhält man aber die empirisch gefundene Form der Funktion:

$$\beta\varphi(t) = \frac{\varepsilon}{4\pi}\int_0^\infty \eta(\alpha) e^{-\alpha t}\, d\alpha \quad ,$$

wenn für die Verteilungsfunktion $\eta(\alpha)$ ein Ansatz gemacht wird, den zuerst WIECHERT[3]) in einer Theorie der elastischen Nachwirkung gebraucht hatte.

Führt man zunächst statt der reziproken molekularen Relaxationszeit diese selbst ein ($\Theta = 1/\alpha$), so erhält man:

$$\beta\cdot\varphi(t) = \frac{\varepsilon}{4\pi}\int_0^\infty k(\Theta)\, e^{-t/\Theta}\, d\Theta \quad ,$$

wobei die neue Funktion $k(x)$ mit der alten $\eta(x)$ durch die Beziehung verknüpft ist:

$$k(x) = \frac{1}{x^2}\,\eta\left(\frac{1}{x}\right) .$$

Der WIECHERT-WAGNERsche Ansatz lautet nun:

$$k(\Theta)\, d\Theta = \frac{k_0\, b}{\sqrt{\pi}}\, e^{-b^2 z^2}\, dz \quad ,$$

worin abkürzend $\log\text{nat}\,\frac{\Theta}{\Theta_0} = z$ gesetzt wurde.

Das heißt, die Logarithmen der vorhandenen molekularen Relaxationszeiten sind nach dem GAUSSschen Fehlergesetz um einen wahrscheinlichsten Wert $\log \Theta_0$ gruppiert; die Konstante b bestimmt die Streuung, in der Art, daß bei kleinen Werten von b auch vom wahrscheinlichsten Werte Θ_0 stark abweichende zahlreich vorhanden sind, bei großem b dagegen nur geringe Abweichungen einigermaßen häufig vertreten sind.

[1]) F. W. GROVER, Bull. Bur. of Stand. Washington 7. 495. 1911.
[2]) K. W. WAGNER, Verh. d. D. Phys. Ges. 15. 45. 1913; Ann. (4) 40. 817. 1913.
[3]) E. WIECHERT, Wied. Ann. 50. 335 und 546. 1893.

Aus den Versuchen von WAGNER folgt ferner, daß mit steigender Temperatur der wahrscheinlichste Wert Θ_0 sich verkleinert, dagegen die Konstante b nicht wesentlich beeinflußt wird.

Unter Umständen könnte auch vorausgesetzt werden, daß eine endliche Zahl von wahrscheinlichsten Relaxationszeiten Θ_0^{I}, Θ_0^{II} ... mit durch verschiedene Konstanten b^{I}, b^{II} ... bestimmter Streuung vorhanden sind.

Gegen die Zurückführung der anomalen Erscheinungen in festen Dielektrikas auf aperiodisch gedämpfte molekulare Resonatoren hat BIALOBJESKI[1]) eingewendet, daß die anomalen Vorgänge eine starke Temperaturabhängigkeit besitzen, dagegen die auf dielektrischer Polarisation beruhenden Erscheinungen erfahrungsgemäß wenig von der Temperatur beeinflußt werden.

In der Tat ist eine erhebliche Änderung der Eigenschwingungsdauer und der Dämpfung, somit auch der molekularen Relaxationszeit mit der Temperatur wenig wahrscheinlich bei „Resonatoren", die nach dem Vorbilde der Dispersionstheorie als durch quasielastische Kräfte verbundene Ladungsträger aufgefaßt werden. Man kann aber auch, wie dies WAGNER (l. c.) angedeutet hat, die hier in Betracht kommenden Elementarbestandteile des Dielektrikums als Dipole konstanten elektrischen Momentes auffassen, die eine aperiodisch gedämpfte Bewegung um eine durch das äußere Feld gegebene Gleichgewichtslage ausführen — in Anlehnung an die von REINGANUM[2]) und DEBYE[3]) entwickelte Vorstellung von der Konstitution der Dielektrika.

Hierdurch würde nicht nur die Temperaturabhängigkeit der auf Anomalien der dielektrischen Verschiebung beruhenden Erscheinungen verständlich, sondern auch der Umstand, daß diese gerade bei festen Dielektrikas beobachtbar sind.

10. Zusammenfassung.

Die verschiedenen Anomalien, die im Verhalten der Dielektrika zu beobachten sind, lassen sich als eine zusammenhängende Gruppe von Erscheinungen auffassen, deren theoretisch einfachste Form das Bestehen eines anomalen Stromes, d. i. eines bei konstanter elektrischer Feldstärke zeitlich veränderlichen Stromes, ist. Diese Grundform der anomalen Erscheinungen tritt im allgemeinen in zwei scharf geschiedenen Typen auf: als irreversibler und als reversibler anomaler Strom, wobei sich die Begriffe der Reversibilität und Irreversibilität sowohl auf den Elektrizitätstransport als auch auf die Energieumwandlung beziehen. Der erste Typus ist an flüssigen, der zweite an festen Dielektrikas zu beobachten; doch treten in manchen Fällen, z. B. bei festen Dielektrikas unter der Einwirkung ionisierender Strahlungen, beide Typen übereinandergelagert auf.

Die anomalen Erscheinungen vom irreversiblen Typus lassen sich in befriedigender Weise zurückführen auf Anomalien der Leitung, speziell unter Einführung atomistischer Vorstellungen an Stelle allgemein phänomenologischer als Konsequenzen der Theorie der Ionenleitung erklären (WARBURG, SCHWEIDLER, MIE, JAFFÉ, VAN DER BIJL).

Die anomalen Erscheinungen vom reversiblen Typus lassen sich auf diese Weise nicht erklären; eine formal entsprechende Lösung liefert die Annahme von Anomalien der Struktur, d. h. tatsächlicher Inhomogenität bezüglich Dielektrizitätskonstante oder Leitfähigkeit in einem scheinbar homogenen Medium (MAXWELL); dabei können die Leitungsvorgänge wieder spezieller als

[1]) T. BIALOBJESKI, Le Radium **9**. 250. 1912.
[2]) M. REINGANUM, Ann. (4) **10**. 334. 1903.
[3]) P. DEBYE, Phys. Ztschr. **13**. 97 und 225. 1912.



Ionenleitung aufgefaßt werden (BIALOBJESKI). Schwierigkeiten treten auf, falls aus den Annahmen dieser Theorie quantitative Resultate abgeleitet werden sollen, wenn man sich nicht auf ein schematisches Modell (geschichtetes Dielektrikum) beschränkt.

Eine zweite Möglichkeit der Erklärung der reversiblen anomalen Vorgänge liegt in der Zurückführung auf Anomalien der dielektrischen Verschiebung, und zwar auf das Bestehen einer dielektrischen Nachwirkung, deren zeitlicher Verlauf nach bestimmten Gesetzen erfolgt.

Während einige durch allzu vereinfachte Annahmen über die Form dieses Gesetzes spezialisierte Theorien (HOULLEVIGUE, PELLAT, DÉCOMBE) den empirischen Ergebnissen nicht genügen, scheint es doch, daß formal noch sehr allgemein gehaltene und daher anpassungsfähige Voraussetzungen (HOPKINSON, SCHWEIDLER) sich durch spezieller gefaßte Annahmen über das Nachwirkungsgesetz ersetzen lassen (WAGNER).

Die Erscheinung der dielektrischen Nachwirkung gestattet auch eine einfach physikalische Interpretation vom atomistischen Standpunkte aus, entweder durch die Hypothese von der Existenz aperiodisch gedämpft schwingender molekularer Resonatoren (SCHWEIDLER), oder — wahrscheinlich besser — durch die Hypothese von der Existenz von drehbaren Dipolen konstanten elektrischen Momentes. (WAGNER).

Elektrostriktion und Magnetostriktion.[1])

Von R. v. Hirsch.

(Die Literatur ist bis Ende 1911 berücksichtigt.)

Unter Elektro- bzw. Magnetostriktion versteht man die elastische Deformation der Körper infolge elektrischer bzw. magnetischer Kräfte.

1. Elektrostriktion.

Da entgegengesetzte Ladungen sich anziehen, so muß eine Deformation in jedem Kondensator eintreten, dessen leitende Belegungen nicht durch die Art der Befestigung gehindert werden, diese Kraft auf das Dielektrikum zu übertragen. Die Erscheinung war denn auch schon Volta[2]) bekannt, der sie in einem Brief aus dem Jahre 1776 auf Grund einer Beobachtung von Fontana erwähnt und auch als Wirkung der Anziehung der Belegungen erklärt.

Die Tatsache, die nicht besonders merkwürdig schien, geriet dann in Vergessenheit, und als sie von Govi[3]) aufs neue aufgefunden wurde, erhielt sie zunächst eine andere Deutung. Dieser Forscher benutzte thermometerartige Gefäße als Kondensatoren, deren Füllflüssigkeit bei der Ladung ihren Stand in den Kapillaren änderte. Infolge experimenteller Fehlerquellen — wohl hauptsächlich Erwärmung durch den die Glaswand durchsetzenden Strom — schien die Erscheinung durch die Natur der Füllflüssigkeit bedingt zu sein, so daß Govi zu der Vermutung kam, es mit einer neuen und eigentümlichen Wirkung der Elektrisierung auf diese Füllflüssigkeit zu tun zu haben.

Duter[4]) berichtigte diesen Irrtum, indem er den Thermometerkondensator in ein zweites mit Flüssigkeit gefülltes Glas einsenkte, dessen Volumenänderung gleichfalls gemessen werden konnte. Es zeigte sich, daß das Außenvolumen um etwa den gleichen Betrag abnahm, um den das Innenvolumen wuchs, so daß es sich nur um eine Dehnung des Gefäßes handeln konnte. Auch erwies sich die Erscheinung als unabhängig von der Natur der Füllflüssigkeit. Weiterhin fand Duter jedoch die Wirkung proportional dem Quadrat der Potentialdifferenz der Belegungen (V), aber umgekehrt proportional der ersten Potenz ihres Abstandes (der Glasdicke d), während die Anziehungskräfte durch $\frac{V^2}{d^2}$ bestimmt sind. Er wies daher ebenfalls die einfache Voltasche Erklärung zurück und nahm abermals eine besondere Wirkung des elektrischen Zustandes, nunmehr auf das Dielektrikum an.

Auch Righi[5]), der statt der Volumänderung einer Thermometerkugel die Verlängerung einer zylindrischen Röhre maß, blieb auf diesem Standpunkt: der Effekt wurde auch hier der „Polarisation des Dielektrikums" zugeschrieben, neben welcher die Anziehung der Armaturen vielleicht noch in Betracht kommen sollte.

Demgegenüber hielten Korteweg und Julius[6]), welche mit einem in Öl

[1]) Wegen des engen Parallelismus der Erscheinungen ist die Magnetostriktion an dieser Stelle mitbehandelt.

[2]) A. Volta, Lettere inedite, herausgegeben 1834.

[3]) G. Govi, C. R. **87**. 857. 1878.

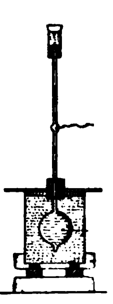
[4]) E. Duter, C. R. **87**. 828. 1878; **88**. 1260. 1879.

[5]) A. Righi, C. R. **88**. 1260. 1879.

[6]) D. Korteweg und V. Julius, Wied. Ann. **12**. 647. 1881.

getränkten Schlauch aus weißem Kautschuk arbeiteten, sowie RÖNTGEN[1]), der ein gespanntes Gummiband verwendete, die Erklärung aus den „elektrischen Drucken" für genügend. Beide Versuche geben infolge der großen Elastizität des Materials sinnfällige Dehnungen, sind daher passende Demonstrationsexperimente.

Im Jahre 1881 beginnt eine eingehende Untersuchung des Gegenstandes durch QUINCKE[2]), welcher neben den älteren Anordnungen die mannigfaltigsten Variationen, gebogene und tordierte Glasfäden, Gefäße mit Quarz- und Glimmerwänden, dann wieder Kautschukschläuche und Guttaperchabänder verwendet. Der Schwerpunkt der Untersuchung liegt aber auch hier bei der Bestimmung der Volumänderung von Kugelkondensatoren und der Volum- und Längenänderung von Zylindern aus Glas, welche allein quantitative Messungen zulassen. Die Volumänderung der mit Wasser gefüllten Gefäße wurde wieder im kapillaren Teile direkt abgelesen (siehe nebenstehende Abbildung der Versuchsanordnung, Figur 133), die Längenänderung mittelst Fühlhebels und Libelle gemessen. Die Untersuchung, welche durch die gleichzeitigen theoretischen Arbeiten, vor allem von KIRCHHOFF, mehrfach beeinflußt ist, führte schließlich zur Bestätigung der geforderten Proportionalität zwischen Deformation und Quadrat der elektrischen Feldstärke, doch sind die Abweichungen noch recht erheblich. Um eine Prüfung der Theorie zu ermöglichen, hat QUINCKE die Dimensionen der Kugeln und Zylinder, sowie Elastizitäts- und Dielektrizitätskonstante der Gläser gemessen und die sehr zahlreichen Fehlerquellen diskutiert. Als solche sind die Abweichungen der Gefäße von der regelmäßigen Gestalt, ungleiche Wanddicke und ähnliche Unvollkommenheiten des Materials zu nennen, welche unsymmetrische Deformationen, vor allem Biegungen der Zylinder hervorbringen; dann insbesondere elektrische Rückstandsbildung und Erwärmung durch den häufig nicht unerheblichen Strom durch die Glaswand. Der Einfluß des Rückstandes zeigt sich in der Abhängigkeit der Elektrostriktion von der Ladungsdauer und ist aus den Versuchen nicht vollständig eliminiert. Auch bei der Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten aus Kapazitätsmessungen dürfte er mitgespielt haben, daher vielleicht die außerordentlich hohen Werte (bei manchen Gläsern bis 25), die für diese Größe gefunden wurden. Als schließliches Resultat ergibt sich, daß die beobachteten Deformationen nur etwa die Hälfte bis ein Drittel der aus den Belegungsdrucken abgeleiteten betragen. Hieraus zieht QUINCKE den Schluß, daß die elektrischen Anziehungen zur Erklärung der Erscheinung nicht ausreichen. Es soll also wieder eine spezifische Wirkung des Feldes vorhanden sein, die QUINCKE nun mit der MAXWELLschen Theorie des elektrischen Spannungszustandes in Verbindung bringt, indem er vorschlägt, die Elastizitätszahl (Verhältnis der Querkontraktion zur Längsdilatation) bei elektrischer Beanspruchung $= 1$ zu setzen. Es muß also hier auf diese Theorie kurz eingegangen werden.


Figur 133.

Dabei handelt es sich um die bekannte FARADAYsche Vorstellung, nach der die Fernkräfte der älteren Elektrostatik durch einen Spannungszustand ersetzt werden können, der sich als Zug in Richtung der Kraftlinien und Druck in den darauf $\perp$ Richtungen darstellt und nach MAXWELL den Wert $\pm \frac{E^2 D}{8\pi}$ hat; (das $+$-Zeichen bedeutet Druck, gilt also $\perp$ zum Feld, das $-$-Zeichen Zug, gilt also $\parallel$ zum Feld, E Feldstärke, D Dielektrizitätskonstante). Es liegt nun nahe, aus diesen Spannungen auf elastische Verschiebungen zu schließen, welche im Dielektrikum zu Deformationen besonderer Art führen; hiermit wäre dann die vermutete besondere Wirkung der elektrischen Polarisation gegeben.

[1]) W. C. RÖNTGEN, 20. Ber. d. Oberhess. Ges. für Natur- und Heilkunde 1880.
[2]) G. QUINCKE, Wied. Ann. **10**. 161 u. 513. 1881; **19**. 545. 1883.

Das MAXWELLsche Spannungssystem hat zu zahlreichen Einwürfen und Diskussionen Anlaß gegeben, die hier nur kurz erwähnt werden können. Dieselben beziehen sich einmal auf die Herleitung der Spannungen, welche auf verschiedenem Wege geschehen kann, so daß das MAXWELLsche System wohl das einfachste, aber nicht das einzig mögliche ist. Dann herrscht einige Willkür bezüglich der Anteile, nach welchen „Äther" und Materie sich in die Beanspruchung teilen. Denn für $D = 1$, wo keine Materie vorhanden ist, müssen die Spannungen auf den „Äther" bezogen werden, für $D > 1$ können sie sowohl ihm als dem dielektrischen Stoff zugeschrieben oder in beliebiger Weise zwischen beiden geteilt werden[1]. Allerdings erscheinen heute, wo der Begriff des „Äthers" bis ins Wesenlose verblaßt ist, diese Fragen recht gegenstandslos. Schreibt man die MAXWELLschen Spannungen dem Dielektrikum zu, so ergibt sich, wie insbesondere französische Forscher[2] immer wieder hervorheben, eine Beanspruchung, die den Gesetzen der Elastizitätstheorie zuwiderläuft. Denn nicht nur wird das Verhältnis von Längendilatation zu Querkontraktion = 1 (siehe die QUINCKEsche Annahme), sondern auch in Flüssigkeiten und Gasen herrscht in verschiedener Richtung verschiedener Druck usw. Infolgedessen würde es zu unmöglichen Folgerungen führen, wollte man aus diesen Spannungen direkt die ihnen entsprechenden elastischen Deformationen (etwa als ihnen proportionale Größen) ableiten[3]. Wohl aber lassen sich dieselben zur Berechnung der Elektrostriktion mit Erfolg verwenden, indem man aus den Spannungen die resultierenden Kräfte und aus ihnen mittelst der Elastizitätstheorie die Volumen- und Formänderungen bestimmt. Da die Kräfte aber aus der Energie auch ohne Kenntnis der inneren Spannungen erschlossen werden können, so bilden letztere hier ein eigentlich etwas überflüssiges Zwischenglied. Jedenfalls kann die Einführung solcher Begriffe, die auf den Vorstellungen der Nahewirkung fußen, hier so wenig wie in der übrigen Elektrostatik ein Resultat ergeben, zu dem nicht auch die ältere Theorie, die mit Fernkräften arbeitet, führen würde[4].

In der Literatur findet sich noch die folgende ebenfalls äquivalente Problemstellung: Es wird nach der Deformation eines Leiters gefragt, der eine gleichmäßige Volumladung trägt (und von anderen Leitern weit entfernt zu denken ist). Die Rechnungen[5] ergeben als Folge der Abstoßung gleichnamiger Ladungen eine dem Quadrat der elektrischen Dichte proportionale Dehnungskraft; auf den Fall des Kondensators angewandt, ergeben sich wieder die gleichen Resultate, ohne daß ein neuer wesentlicher Gesichtspunkt zutage träte. Somit bleibt für die Tatsache der Elektrostriktion immer noch dieselbe, schon von VOLTA gegebene Erklärung, die sich entweder aus den Ladungen mittelst der COULOMBschen Fernkraft oder aus dem Feld mittelst der MAXWELLschen Spannungen oder nach äquivalenten Methoden in Rechnung setzen läßt.

Neben dieser Elekrostriktion „erster Art" muß nun aber tatsächlich ein zweiter Effekt bestehen, wenn die Dielektrizitätskonstante des Stoffes sich durch Deformation ändert: Wächst D durch äußeren Druck, so muß der Körper sich im Feld zusammenziehen, nimmt D ab, so muß er sich ausdehnen. Dieser Zusammenhang folgt aus dem Energieprinzip in der gleichen Weise wie zahlreiche ähnliche Wechselbeziehungen, die in der CLAPEYRONschen Gleichung der Thermodynamik ihr Vorbild haben.

[1]) Siehe A. VASCHY, C. R. **103**. 1186. 1886; **104**. 5. 1887.

[2]) P. DUHEM, Leçons d'électricité, II., p. 456. — MATHIEU, Theorie du potential, II., p. 110. — H. POINCARÉ, Electricité et optique, I., p. 88. — M. BRILLOUIN, Ann. éc. norm. sup. (3) IV., p. 201, 1887.

[3]) Siehe F. POCKELS, Grunerts Archiv (2) **12**. 57. 1894.

[4]) Siehe z. B. MOUTIER, Bull. soc. philomath. (7) **3**. 1878; **4**. 1879. Dem entgegen neuerdings E. P. ADAMS, Phil. Mag. (6) **22**. 889. 1911.

[5]) P. DUHEM, Ann. éc. norm. sup. (3) XV., 1888. — C. A. MEBIUS, Ann. **61**. 638. 1897.

Auf diesen einfachen Zusammenhängen baut sich nun die Theorie der Elektrostriktion auf, die in zahlreichen Arbeiten auf vielfach abweichendem Wege und mit Anwendung auf verschiedene Körperformen gegeben worden ist. Die wichtigsten hierhergehörigen Aufsätze sind in chronologischer Reihenfolge die folgenden:

1. BOLTZMANN[1]): Berechnung einiger Fälle von Elektrostriktion mittelst der Fernkräfte und der POISSONschen Theorie der Dielektrika. Die Resultate sind, wie KIRCHHOFF später nachgewiesen hat, zum Teil fehlerhaft.

2. KORTEWEG[2]): Berechnung der Elektrostriktion mittelst eines Kreisprozesses der Energie, unter vereinfachten Voraussetzungen. Anwendung auf den Kugelkondensator; die Wirkung „zweiter Art" ist hier zum erstenmal berücksichtigt.

3. HELMHOLTZ[3]): Allgemeine Ableitung mit Hilfe der MAXWELLschen Spannungen unter Berücksichtigung der Änderung von D mit dem allseitigen Druck, also für Flüssigkeiten und Gase.

4. LIPPMANN[4]): Entwickelung mittelst des vom Verfasser aufgestellten „Prinzips der Erhaltung der Elektrizität", die dem KORTEWEGschen Kreisprozeß nahe verwandt ist. Anwendung auf Gase, wo $\frac{dD}{dp}$ bekannt ist.

5. LORBERG[5]): Die gleiche Rechnungsmethode wie unter 3, jedoch für feste Körper, wo entsprechend den elastischen Eigenschaften die Veränderlichkeit von D durch zwei Konstanten bestimmt ist. Auswertung für Kugel und Zylinder (letztere nach späteren Berechnungen nicht ganz richtig). Die QUINCKEschen Versuche sind diskutiert, zur Prüfung der Theorie aber nicht genügend genau befunden.

6. KIRCHHOFF[6]): Ebenfalls die gleiche Art der Ableitung. Anwendung auf den Kugelkondensator und insbesondere auf die Magnetostriktion.

7. DUHEM: Mehrere, sich zum Teil korrigierende, Ableitungen auf thermodynamischer Grundlage, die in den Leçons d'électricité et de magnétisme zusammengefaßt sind[7]). Die sehr allgemeine Problemstellung ist schließlich nur für ganz spezielle Fälle durchgeführt.

8. POCKELS[8]): Wiederholung der Rechnungen nach HELMHOLTZ-KIRCHHOFF mit eingehender Diskussion der theoretischen Grundlagen. Ansatz für Kristalle.

9. SACERDOTE[9]): Ableitung nach LIPPMANN mit Anwendung auf alle experimentell vorkommenden Formen und noch weitere Fälle; Diskussion des Beobachtungsmaterials. Die LORBERGsche Formel für den Zylinder ist berichtigt.

Die meisten dieser Arbeiten sind auf Elektro- und Magnetostriktion zugleich anwendbar. Einige spätere Abhandlungen[10])[11]) enthalten nichts wesentlich Neues.

Die folgende einfache Entwickelung ist die von LIPPMANN-SACERDOTE:

Bezeichnen in einem beliebig geformten Kondensator

V das Potential, M die Ladung } der isolierten Belegung,

---

1) L. BOLTZMANN, Wiener Ber. **82**. II. 52. 1880.
2) D. KORTEWEG, Wied. Ann. **9**. 48. 1880.
3) H. HELMHOLTZ, Wied. Ann. **13**. 385. 1881.
4) G. LIPPMANN, Ann. chim. et phys. (5) **24**. 145. 1881.
5) H. LORBERG, Wied. Ann. **21**. 300. 1884.
6) G. KIRCHHOFF, Wied. Ann. **24**. 52. 1885; **25**. 601. 1885.
7) P. DUHEM, Leçons d'électricité et de magnétisme II., p. 405, 1892.
8) F. POCKELS, Grunerts Arch. (2) **12**. 57. 1894.
9) P. SACERDOTE, Journ. de phys. (3) **8**. 457 u. 531. 1899 oder Ann. d. phys. et Chim. (7) **20**. 289. 1900 (ausführlicher).
10) N. SCHILLER, Wied. Ann. **53**. 432. 1894.
11) J. KÖNIGSBERGER, Ann. **5**. 113. 1901.

U das Volumen des Dielektrikums,
p den Druck,
T die Energie,
C die Kapazität,

so gilt bei einer virtuellen Änderung $\delta T = V \delta M - p \delta U$ (δU positiv gerechnet als Volumenvermehrung, p positiv als Druck).

Sowohl

$$\delta T = \frac{\partial T}{\partial V} dV + \frac{\partial T}{\partial p} dp$$

als

$$\delta M = \frac{\partial M}{\partial V} dV + \frac{\partial M}{\partial p} dp$$

müssen vollständige Differentiale sein, da beide vom Weg, auf dem die Änderung geführt wird, unabhängig sind (Prinzip der Erhaltung der Energie bzw. der Elektrizität nach Lippmann).

Hieraus folgt sofort

$$\frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{\partial M}{\partial p} = -\frac{V \partial C}{\partial p},$$

woraus sich die Volumänderung für alle Kondensatoren leicht berechnen läßt, deren Kapazität und Kapazitätsänderung mit dem Druck bekannt sind. Für die gebräuchlichen Formen liefern Elektrostatik und Elastizitätstheorie beides unmittelbar. Da C der Dielektrizitätskonstante D proportional ist, so treten hier deren Änderungen mit dem Druck auf; bei festen Körnern können dieselben bei verschiedener Beanspruchung verschieden werden. Sacerdote führt daher zwei Konstanten ein:

$$k_1 = \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial p} \text{ für Druck } \perp \text{ Feld } (dp \text{ als Druck positiv gerechnet}),$$

$$k_2 = \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial p} \text{ für Druck } \parallel \text{ Feld.}$$

Bezeichnen noch:

a den Längenausdehnungskoeffizienten,
σ die Elastizitätszahl,
γ den Koeffizienten der kubischen Kompression,

so gelten in erster Annäherung, wenn die Substanzdicken (Ausdehnungen in der Feldrichtung) klein gegen die übrigen Dimensionen sind, für beliebige Kondensatoren die folgenden Beziehungen:

1. $\frac{\Delta L}{L} = (a + k_1) \frac{D E^2}{8 \pi}$ für jede Länge $\perp$ zum Feld,

2. $\frac{\Delta e}{e} = -(a(1+\sigma) - k_2) \frac{D E^2}{8 \pi}$ für jede Dicke $\parallel$ zum Feld,

3. $\frac{\Delta U'}{U'} = 3(a + k_1) \frac{D E^2}{8 \pi}$ für das Volumen jedes Hohlgefäßes,

4. $\frac{\Delta U}{U} = \left(\frac{\gamma}{3} + 2 k_1 + k_2\right) \frac{D E^2}{8 \pi}$ für das Volumen des Dielektrikums.

Auch die genaueren Formeln, wenn obige Näherung nicht genügt, finden sich in der zitierten Arbeit[1]).

Eine durchsichtigere Ableitung ist die folgende nach KORTEWEG, die bei einfachen Körperformen ebenfalls sofort zum Ziele führt: Ein Kondensator werde folgendem umkehrbaren Kreisprozeß unterworfen: Ladung bei konstantem Volumen — Kompression bei konstantem Feld — Entladung bei konstantem Volumen — Entladung ohne Feld. Bezeichnen noch p bzw. p' die zur Kompression im geladenen bzw. Entspannung im ungeladenen Zustand notwendigen Drucke, so ist die Arbeitssumme des Kreises, die $=0$ sein muß:

$$\frac{D E^2}{8\pi} U - p' d U - \frac{E^2}{8\pi}(D + dD)(U - dU) + p\, d U = 0 \quad ,$$

für den Elektrostriktionsdruck $\Delta p = p' - p$ erhält man also:

$$\Delta p = \frac{E^2 D}{8\pi} - \frac{E^2}{8\pi} \frac{\partial D}{\partial p} \frac{U}{\frac{\partial U}{\partial p}}$$

und hieraus lassen sich für einfache Formen die Deformationen sofort berechnen. Aus dieser Herleitung erkennt man deutlich den verschiedenen Charakter der beiden Arten der Elektrostriktion: Das erste Glied rechts in der Gleichung für Δp verschwindet, wenn die Anordnung so getroffen ist, daß bei keiner möglichen Kompression das dem Feld ausgesetzte Volumen sich ändert; also z. B. in dem Fall, daß starrbefestigte Kondensatorplatten in einer Flüssigkeit eingetaucht sind. Das zweite Glied dagegen ist unabhängig von jeder Anordnung immer vorhanden, wenn D sich durch Druck ändert.

Befinden sich mehrere Stoffe im Feld, so ist in obiger Ableitung über alle Teile nach E, V und D zu summieren. Hat man speziell einen Kondensator, dessen festes Dielektrikum die Belegungen nicht berührt, und füllt man den Zwischenraum mit einer Flüssigkeit von gleicher Dielektrizitätskonstante aus, so verschwindet wieder der Effekt erster Art; denn bei jeder möglichen Volumenänderung tritt nur an Stelle des festen das flüssige Dielektrikum oder umgekehrt, ohne daß sich deshalb die Energie des Kondensators ändert.

Wie nochmals hervorgehoben sei, erhält man bei Benutzung der inneren (MAXWELLschen) Spannungen dieselben Resultate, wenn auch mitunter in weniger einfacher Weise.

Es handelt sich nun um die experimentelle Prüfung dieser Rechnungen: Da die bisher besprochenen Versuche hierfür nicht genügten, so wurden dieselben 1888 von CANTONE[2]) wieder aufgenommen. Die Methode war die gleiche wie bei QUINCKE, auch hier wurden Volum- und Längsänderungen von Zylindern und Kugeln gemessen und die erforderlichen Daten durch Bestimmung der dielektrischen und elastischen Konstanten der Gläser ergänzt. Die Untersuchung, die erst 1900 (gemeinsam mit SOZZANI) zu Ende geführt wurde, ergab das entgegengesetzte Resultat wie die von QUINCKE: Die aus den Belegungsanziehungen allein berechneten Deformationen waren kleiner als die gefundenen, also nach der besprochenen Theorie $k_1 > 0$. Hierzu ist aber zu bemerken, daß die benutzten Gläser auffallend niedere D aufwiesen (zwischen 2,73 und 4,19); eine Röhre wurde später von WÜLLNER und WIEN nochmals benutzt; dieselben be-

[1]) P. SACERDOTE l. c.

[2]) M. CANTONE, Rend. Acc. dei Lincei (4) **4.** 444 u. 471. 1888. — M. CANTONE u. F. SOZZANI, Nuov. Cim. (4) **12.** 155. 1900 abgeänderter Bericht von SACERDOTE, der die endgültigen Resultate enthält; Journal de phys. (3) **10.** 281. 1901.

stimmten D zu 8,5 anstatt des von CANTONE angegebenen Wertes 3,3. Ob hier ein Irrtum vorliegt, ist nicht aufgeklärt.

Im Anschluß an diese Arbeit haben DESSAU[1]), CORBINO[2]), ERCOLINI[3]) die Änderung von D durch Zug, $\perp$ Feld, d. h. k_1 für Glas direkt zu bestimmen gesucht; die Resultate widersprechen einander jedoch, sogar bezüglich des Vorzeichens.

Es folgen zwei Versuchsreihen von MORE[4]) und von ERCOLINI[5]) an Glaszylindern, die von den Kondensatorbelegungen durch Petroleum von (nahezu) gleichem D getrennt waren, also, wie oben gezeigt, den Effekt zweiter Art, auf den sich das Interesse konzentriert, allein geben sollten; es fand sich aber kein gesichertes Resultat, da Störungen sich sehr stark bemerkbar machten. Neuerdings hat BOUCHET[6]) die hier auftretenden Schwierigkeiten (Biegung der Zylinder usw.) eingehend diskutiert.

So kehrten denn WÜLLNER und WIEN[7]) 1902 zur QUINCKEschen Anordnung zurück, die sie durch zahlreiche Verbesserungen zu quantitativer Genauigkeit zu bringen trachteten. Die wichtigste Neuerung bestand in der Verwendung ganz kurzer Ladezeiten (2 Sekunden), sowohl bei der Messung der Elektrostriktion selbst als bei der Bestimmung von D; hierdurch wurden Fehler durch Leitungswärme und Rückstandsbildung vermieden. Da die elektrometrische Messung des Feldpotentials in dieser kurzen Zeit unmöglich war, wurden statt dessen die Elektrizitätsmengen bei der Ladung durch ein Galvanometer ballistisch bestimmt, das in der Erdleitung der abgeleiteten Kondensatorbelegung lag. Das Ergebnis dieser sehr eingehenden Untersuchung ist das gleiche wie das von QUINCKE: Der Effekt zweiter Art wirkt bei Glas dem erster Art entgegen, k_1 ist negativ mit erheblichen Unterschieden je nach der Glassorte, von denen Flintglas die größten Werte gibt. Zur Prüfung der Theorie haben dann WÜLLNER und WIEN[8]) k_1 durch direkte Zugversuche an den gleichen Röhren gemessen, indem sie die Kapazitätsänderung bei Längsdehnung in der WHEATSTONEschen Brücke mit Wechselstrom bestimmten. Obwohl die größten Kräfte, welche die Röhren aushielten, angewandt wurden (bis 200 kg / cm^2), so betrugen diese Kapazitätsänderungen doch nur Zehntausendstel des ursprünglichen Wertes, so daß die Messung große Vorsicht erheischte. [Es würde hier schon eine Abkühlung infolge adiabatischer Dehnung als Fehlerquelle ins Gewicht fallen, daher ist es wichtig, daß der Striktionsversuch und die reziproke Bestimmung von k_1 in gleicher Weise (isotherm oder adiabatisch) geführt werde, was bei diesen Versuchen wohl angenommen werden kann; in der WÜLLNER-WIENschen Arbeit ist diese Frage jedoch nicht diskutiert.]

Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten, in der die direkt gemessenen k_1 mit den aus den Striktionsversuchen abgeleiteten (k_1') für verschiedene Gläser verglichen sind:

---

[1]) B. DESSAU, Rend. Acc. dei Lincei (5) **3.** 488. 1894.

[2]) O. CORBINO, Nuov. Cim. (4) **4.** 240. 1896.

[3]) G. ERCOLINI, Rend. Acc. dei Lincei (5) **7.** 172 u. 183. 1898; Nuov. Cim. (4) **12.** 77. 1900; (5) **2.** 5 u. 297. 1903.

[4]) L. T. MORE, Phil. Mag. (5) **50.** 198. 1900; (6) **2.** 527. 1901. — Siehe auch P. SACERDOTE, Phil. Mag. (6) **1.** 357. 1901; Journ. de phys. (3) **10.** 196. 1901.

[5]) G. ERCOLINI, Journ. de phys. (4) **1.** 40. 1902.

[6]) L. BOUCHET, Journ. de phys. (4) **8.** 650. 1909.

[7]) W. WÜLLNER und M. WIEN, Ann. **9.** 1217. 1902.

[8]) W. WÜLLNER und M. WIEN, Ann. **11.** 619. 1903.

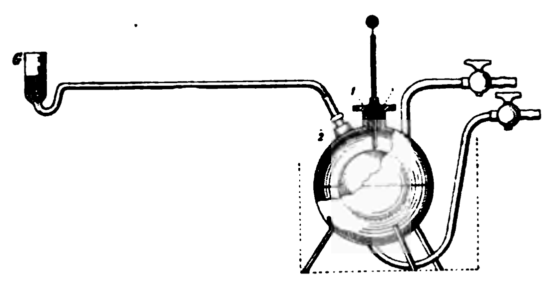
k_1	k_1'
$-1{,}6 \cdot 10^{-13}$	$+1{,}3 \cdot 10^{-13}$
$-2{,}4$	$-1{,}4$
$-2{,}9$	$-1{,}8$
$-4{,}5$	$-5{,}8$
$-8{,}0$	$-6{,}9$
$-6{,}9$	$-7{,}0$

In diesen Zahlen erblicken die Verfasser eine Bestätigung der Theorie, soweit eine solche bei den zahlreichen Fehlerquellen und Unsicherheiten — so ergibt sich z. B. der Elastizitätskoeffizient aus akustischen und hydrostatischen Versuchen recht verschieden — überhaupt möglich ist.

An dieser Stelle ist noch auf die Deformation piezoelektrischer Kristalle hinzuweisen, die ebenfalls unter den Begriff der Elektrostriktion fällt, aber in anderem Zusammenhang behandelt wird[1].

Die elektro-optischen Erscheinungen, die mitunter ebenfalls als Wirkung der Striktionen aufgefaßt wurden, siehe unter Elektrooptik.

Auch Flüssigkeiten und Gase sind bereits von Quincke[2] auf Elektrostriktion untersucht worden. Der Apparat für Flüssigkeiten bestand in einem Gefäß mit kapillarem Ansatz, in welchem zwei Kondensatorplatten in das Dielektrikum eingetaucht standen. Für Gase kamen zwei konzentrische Kugelschalen zur Verwendung, die einen Kondensator bildeten und ebenfalls ein Ansatzrohr trugen, in denen ein leicht beweglicher Tropfen die Druckänderung zeigen sollte (siehe Figur 134). Bei Gasen erhielt Quincke kein gesichertes Resultat, für Flüssigkeiten glaubte er dagegen deutliche Elektrostriktionen feststellen zu können, die in der Regel in einer Ausdehnung, bei einigen Ölen in einer Zusammenziehung im Felde bestanden. Jedoch erhielt Röntgen[3] mit einem empfindlicheren Apparat lediglich Dehnungen infolge der Stromwärme; auch die späteren Versuche von Bos[4] und Oddone[5] führten nicht weiter, der gesuchte Effekt, soweit ein solcher besteht, blieb unter den experimentellen Störungen verdeckt; eine Elektrostriktion von Flüssigkeiten kann also nicht als festgestellt gelten.



Figur 134.

Dagegen gelang es Gans[6], für Gase (Luft und CO_2) die Striktion nachzuweisen, indem er die Empfindlichkeit des Quinckeschen Apparates steigerte. Es handelte sich hier hauptsächlich um die Beweglichkeit der Drucklibelle, die durch Reibung in dem kapillaren Rohr stark herabgedrückt wird. Durch Verwendung eines Toluoltropfens in horizontaler Lage gelang es Gans, meßbare Ausschläge zu erhalten, die ihnen entsprechenden Druckänderungen konnten durch Aichung der Libelle mit bekannten Überdrucken ermittelt werden. Die so erhaltenen Werte wurden sodann mit den aus der Theorie berechneten verglichen, was sich hier besonders einfach gestaltet. Denn der Effekt erster Art

[1]) Siehe den Aufsatz: Piezoelektrizität in diesem Band.
[2]) G. Quincke, Wied. Ann. **10**. 513. 1881.
[3]) W. C. Röntgen, Wied. Ann. **11**. 771. 1880.
[4]) D. Bos, Dissert., Groningen 1890.
[5]) Oddone, Atti Acc. dei Lincei (4) **6**. 452. 1890.
[6]) R. Gans, Ann. **11**. 797. 1903.

fällt weg, da das dem Feld ausgesetzte Volumen bei einer virtuellen Kompression unverändert bleibt (die Libelle befindet sich außerhalb des Feldes!). Der Effekt zweiter Art ergibt eine Druckänderung:

$$\Delta p = \frac{E^2}{8\pi}\frac{\partial D}{\partial U}U = -\frac{E^2}{8\pi}\frac{\partial D}{\partial p}\cdot p$$

oder da hier $D - 1$ dem Druck proportional wächst[1])

$$\Delta p = -\frac{E^2}{8\pi}(D-1) \quad .$$

[Hierbei ist wieder zu beachten, daß die Berechnung voraussetzt, daß die Ablesung nach eingetretenem thermischen Gleichgewicht erfolgte, d. h. nachdem sich die Temperaturerhöhung infolge der elektrischen Kompression ausgeglichen hat. Jede Unvollkommenheit in dieser Hinsicht müßte zu kleine beobachtete Verschiebungen ergeben.]

In der folgenden Tabelle sind die beobachteten und die nach obiger Gleichung berechneten Werte der Libellenverschiebung (in Skalenteilen) einander gegenübergestellt.

Potentialdifferenz in elektrostatischen Einheiten	Verschiebung (berechnet)	Verschiebung (beobachtete Mittelwerte)		
115 C.G.S.	2,3	1,75	2. Libelle	Luft
148	3,7	4,0		
115	1,48	1,25	1. Libelle	
119	1,61	1,05		
115	3,7	2,7	2. Libelle	CO_2
147	6,0	5,3		
70	0,9	0,65	1. Libelle	
79,5	1,2	0,77		

Die berechneten Werte sind zwar mit einer Ausnahme merklich größer als die beobachteten; doch wird man diese Resultate als Bestätigung der Theorie innerhalb der erreichbaren Genauigkeit ansehen können.

Bei weiteren Versuchen von Quincke mit U-Röhren und Luftblasen zwischen Kondensatorplatten in einer Flüssigkeit kommen Striktionen zwar ebenfalls als Nebenerscheinung in Betracht, ihr eigentlicher Zweck ist aber die Bestimmung von D, weshalb darauf hier nur kurz verwiesen wird[2]).

2. Magnetostriktion.

Das Seitenstück zur Elektrostriktion bilden die Deformationen im magnetischen Feld. Die Verhältnisse liegen hier ganz ähnlich, doch sind die Wirkungen bei ferromagnetischen Substanzen stärker, während sie für die übrigen Stoffe unterhalb der bisher erreichten Empfindlichkeitsgrenze liegen. Im folgenden ist also im wesentlichen von Fe, Co, Ni und ihren Legierungen die Rede. Beobachtet sind Längen- und Volumänderungen, sowie Torsionen von Drähten, Stäben oder ähnlichen langgestreckten Körpern, welche in ein Magnetfeld, meist eine stromdurchflossene Spule gebracht werden.

[1]) L. Boltzmann, Wiener Ber. (2) **69**. 795. 1874. — J. Klemenčič, Wiener Ber. (2) **91**. 712. 1885.

[2]) Siehe den Aufsatz: Dielektrizität in diesem Band.

Um eine Übersicht der Verhältnisse zu gewinnen, empfiehlt es sich, zunächst die Theorie der Erscheinung zu erörtern, was zur Betonung der Analogie hier durch ähnliche Überlegungen wie im Fall der Elektrostriktion geschehen soll:

Ein Eisenstab von der Länge l, Querschnitt q, also Volumen $U = lq$ befinde sich in einem gleichförmigen Magnetfeld von der Richtung $\parallel l$ und Intensität H; die Permeabilität des Stabes sei μ, seine Suszeptilität also (in Luft) $\varkappa = \frac{\mu - 1}{4\pi}$, die magnetische Induktion im Stab $B = \mu H$, die Magnetisierung $J = \varkappa H$, dann enthält die Volumeneinheit des Eisens die magnetische Energie $\frac{H^2 \mu}{8\pi}$, die der umgebenden Luft $\frac{H^2}{8\pi}$ an den Seitenflächen, $\frac{H^2 \mu^2}{8\pi}$ vor den Endflächen des Stabes; denn die Grenzbedingung verlangt

$$H_{\text{Luft}} = H_{\text{Eisen}} \text{ für die tangentielle Komponente von } H$$
$$H_{\text{Luft}} : H_{\text{Eisen}} = \mu : 1 \text{ für die Normalkomponente von } H.$$

Bei einer virtuellen Längsdehnung um ∂U, die von einer Querkontraktion $-\partial U \cdot 2\sigma$ begleitet ist, tritt Eisen an Stelle von Luft bzw. umgekehrt, es verändert sich also die magnetische Energie bei konstantem μ um

$$\partial U \left\{ \left(\frac{H^2 \mu^2}{8\pi} - \frac{H^2 \mu}{8\pi} \right) - 2\sigma \left(\frac{H^2 \mu}{8\pi} - \frac{H^2}{8\pi} \right) \right\}$$

oder

$$\partial U \frac{H^2}{2} \varkappa (1 + 4\pi\varkappa - 2\sigma) \quad .$$

Hierzu kommt noch infolge der Änderung von μ bei der Deformation

$$U \frac{H^2}{8\pi} \partial \mu = U \frac{H^2}{2} \partial \varkappa \quad .$$

Dieser Energieänderung entspricht bei Ausführung eines Kreisprozesses die elastische Arbeit $\Delta p \cdot \partial U$, wo Δp den Striktionszug bedeutet. Es wird also

$$\Delta p \cdot q \cdot \partial l = \frac{H^2}{2} \{ U \partial \varkappa + (1 + 4\pi\varkappa - 2\sigma) \partial U \}$$

oder

$$\frac{\partial l}{l} = \frac{H^2}{2} \left\{ \frac{\partial \varkappa}{\partial p} + \frac{\varkappa}{E} (1 + 4\pi\varkappa - 2\sigma) \right\} \tag{I}$$

(E Elastizitätsmodul, p als Zug positiv gerechnet.)

In dieser Gleichung erkennt man wieder die beiden Arten der Striktion, von denen der eine von $\frac{\partial \varkappa}{\partial p}$, der andere von $\varkappa$ abhängt. Letztere läßt sich auch als Anziehung der induzierten Pole oder als Resultante der MAXWELLschen Spannungen deuten, wie überhaupt die gleichen Variationen der Auffassung und Ableitung wiederkehren, wie im Falle der Elektrostriktion. Dagegen liegen die quantitativen Verhältnisse hier verschieden vom elektrischen Analogon; das Glied mit $\frac{\partial \varkappa}{\partial p}$ ist in der Regel ausschlaggebend und fast immer so groß gegen $\frac{\varkappa}{E}$, daß die Gleichung mit genügender Genauigkeit lautet:

$$\frac{\partial l}{l} = \frac{H^2}{2}\left\{\frac{\partial \varkappa}{\partial p} + \frac{4\pi\varkappa^2}{E}\right\} \quad . \tag{II}$$

Hierbei ist vorausgesetzt, daß der magnetisierte Körper sich ganz im homogenen Feld befindet. Stehen dagegen die Enden aus der Spule so weit heraus, daß an ihren Stirnflächen das Feld praktisch $= 0$ ist, so fällt, wie man leicht einsieht, das zweite Glied obiger Gleichung (I) weg, es gilt (wieder bis auf das unbedeutende Korrektionsglied $-2\sigma\frac{\varkappa}{E}$)

$$\frac{\partial l}{l} = \frac{H^2}{2}\frac{\partial \varkappa}{\partial p} \quad . \tag{III}$$

Es muß erwähnt werden, daß die Frage der Feldbegrenzung in den meisten theoretischen Arbeiten nicht deutlich hervorgehoben ist; eine Reihe von Mißverständnissen ist auf ihre Nichtbeachtung zurückzuführen.

Bei endlichen Längenänderungen schreibt man Gleichung (II) richtiger in der Form:

$$\frac{\Delta l}{l} = \int_{H_0}^{H_1} H\,d\,H\left(\frac{\partial \varkappa}{\partial p} + \frac{4\pi\varkappa^2}{E}\right) \quad .$$

Denn da $\varkappa$ und $\frac{\partial \varkappa}{\partial p}$ bei ferromagnetischen Substanzen durchaus nicht konstant sind, vielmehr mit H sehr stark sich ändern, so ist die integrierte Gleichung nur innerhalb sehr enger Grenzen brauchbar.

Noch genauer verfährt man, wenn man den Ausdruck für die magnetische Energie der Volumeneinheit $\frac{H^2\mu}{8\pi}$ durch den genaueren $\int\frac{H\,\partial B}{4\pi}$ ersetzt, in dem zwar $B = \mu H$, aber μ nicht mehr konstant ist. Da

$$\int\frac{H}{4\pi}\partial(\mu H) = \int\frac{H\,\partial H}{4\pi}\cdot\mu + \int\frac{H^2}{4\pi}\partial\mu$$

ist, so wird jetzt

$$\frac{\Delta l}{l} = \int_{H_0}^{H_1} H\,\partial H\left(\varkappa + H\frac{\partial \varkappa}{\partial H}\right)\left(\frac{1 + 4\pi\varkappa - 2\sigma}{E}\right)$$

oder wieder mit der gleichen Näherung wie Gleichung (II):

$$\frac{\Delta l}{l} = \int_{H_0}^{H_1} H\,\partial H\left\{\frac{\partial \varkappa}{\partial p} + \frac{4\pi\varkappa^2}{E} + 4\pi\frac{H\varkappa}{E}\frac{\partial \varkappa}{\partial H}\right\} \quad . \tag{IV}$$

Bei herausstehenden Enden fällt diese von Gans[1]) eingeführte Korrektion weg, wenn man wieder die Glieder mit der ersten Potenz von $\varkappa$ und $\frac{\partial \varkappa}{\partial H}$ vernachlässigt. Im anderen Fall ist sie dagegen von sehr merklicher Bedeutung.

Die von Gans gewählte Ableitung der Gleichung (IV) bedient sich der Maxwellschen Spannungen, für die er die Werte

[1]) R. Gans, Ann. **13**. 634. 1904 (bezüglich dieser Korrektion entspann sich eine Polemik zwischen Heydweiler und Gans); siehe R. Gans **14**. 638; **15**. 418. 1904. — A. Heydweiler, Ann. **14**. 1036. 1904.

$$\frac{1}{4\pi}\int H\,\partial B \quad \perp \text{ Feld}$$

$$\frac{1}{4\pi}\int B\,\partial H \quad \parallel \text{ Feld setzt.}$$

Man kann auch noch zu anderen Formeln gelangen, wenn man für diese Spannungen die von MAXWELL ursprünglich gegebenen Werte $\frac{HB}{8\pi}$ bez. $\frac{H^2}{8\pi}$ wählt. Auch der Wert $\frac{B^2}{8\pi}$ für die Spannung in der Feldrichtung oder „Anziehung der Pole" findet sich in der Literatur benutzt, so insbesondere von MORE[1]); derselbe entspricht der „magnetischen Tragkraft", d. h. der Kraft pro Flächeneinheit, welche erforderlich ist, um die Teile eines durchschnittenen Magneten gegen ihre Anziehung auseinanderzureißen. Dieselbe ist gleich der Spannung in der dünnen Luftschicht der Trennungsstelle, wird aber von manchen Forschern auch bei verschwindender Luftschicht, d. h. im Inneren des Eisens für zutreffend gehalten. In „Nature" Bd. 53[2]) findet sich hierüber eine längere Diskussion, die von BIDWELL und CHREE[3]) neuerdings wieder aufgenommen worden ist. Erkennt man den Wert $\int \frac{H\,\partial B}{4\pi}$ für die Energie der Volumeneinheit als richtig an, so folgt auf dem hier gewählten Wege Gleichung (IV), ohne daß man auf die Spannungen und die mit ihnen verbundenen Meinungsverschiedenheiten einzugehen brauchte.

Weiterhin ist zu beachten, daß der eingebrachte Körper das Magnetfeld der Spule in der Regel verändert, so daß an Stelle des Solenoidfeldes H das veränderte $H' = \frac{H}{1+\varepsilon\varkappa}$ zu setzen ist, wo ε den Gestaltskoeffizienten oder Entmagnetisierungsfaktor bezeichnet. Da ε für die gebräuchlichen Formen bekannt ist, so entsteht hierdurch keine Schwierigkeit. Natürlich wird man langgestreckte Körper wählen, die ein kleines ε und daher bei gleichen Feldern größere Wirkungen ergeben. Außer Zylindern verschiedenen Querschnittes sind vor allem gestreckte Rotations-Ellipsoide und Ovoide verwendet. Letztere bieten den Vorteil, daß sie im homogenen Feld homogene Magnetisierung annehmen, während bei Zylindern an den Enden Abweichungen von der Homogenität vorhanden sein müssen.

Wählt man andererseits kompliziertere Formen, z. B. Hohlgefäße, welche im homogenen Feld auch nicht annähernd homogene Magnetisierung annehmen, so kann die Rechnung nur noch in roher Annäherung den wirklichen Verhältnissen folgen.

Auch das ursprüngliche Solenoidfeld kann schon inhomogen sein, und dieser Fall bildet bei den älteren Versuchen, wo die Spule kürzer oder gleich lang wie der eingebrachte Körper ist, sogar die Regel. Hier wird dann eine Korrektion wegen der Spulenenden notwendig, deren Bedeutung sehr von den Dimensionen abhängt und sich tatsächlich nirgends durchgeführt findet. Wohl hauptsächlich um diese Schwierigkeit zu vermeiden, verwenden die neueren Versuche meistens Spulen, welche den magnetisierten Körper an Länge bedeutend übertreffen, so daß derselbe sich in der (annähernd) homogenen Feldmitte befindet. In diesem

[1]) L. T. MORE, Phil. Mag. (5) **40**. 345. 1895; siehe auch E. F. JONES u. H. NAGAOKA, Phil. Mag. **41**. 454. 1896.

[2]) EWING, TAYLOR-JONES, WILBERFORCE, Nature, Bd. 53, 1895/96; siehe auch H. NAGAOKA u. E. F. JONES, Phil. Mag. (5) **41**. 454. 1896.

[3]) Nature, Bd. 74, 1906.



Fall ist bei der üblichen Dimensionierung die Korrektion wegen Ungleichförmigkeit des Feldes nur bei sehr starken Feldern merklich[1]. Dagegen treten jetzt allerdings in den Rechnungen die besprochenen Glieder mit $\varkappa^2$ und $\varkappa \frac{\partial \varkappa}{\partial H}$ auf, die von dem Feld an den Stirnflächen der Stäbe herrühren und bei herausragenden Enden wegfallen.

Die theoretisch einfachsten Verhältnisse hat man bei einem geschlossenen Ring, wo der Gestaltskoeffizient $= 0$, die Magnetisierung homogen ist und keine Endflächen vorhanden sind. Doch ist diese Form, wohl wegen experimenteller Schwierigkeiten, weniger verwendet worden.

Schließlich vernachlässigen alle angeführten Rechnungen die Erscheinungen der Hysterese und des remanenten Magnetismus, die bei allen ferromagnetischen Substanzen auftreten, bei manchen sogar sehr ins Gewicht fallen. Theoretisch haben sie die Wirkung, daß die Arbeitssumme des früher betrachteten Kreisprozesses nicht mehr $= 0$ ist, sondern davon um die Hysteresisarbeit abweicht. Eine rechnende Berücksichtigung dieser Wirkung ist bisher nicht versucht worden.

Für die Volumenänderung durch Magnetostriktion erhält man aus den gleichen Überlegungen für Körper von gleichmäßigem Querschnitt

$$\frac{\partial U}{U} = \frac{H^2}{2}\left\{\frac{\partial \varkappa}{\partial p'} + \frac{1-2\sigma}{E}(3+4\pi\varkappa)\varkappa\right\}$$

oder für endliche Änderungen und mit Einrechnung der Gansschen Korrektion

$$\frac{\Delta U}{U} = \int_{H_0}^{H_1} H\,\partial H\left\{\frac{\partial \varkappa}{\partial p'} + \left[\frac{1-2\sigma}{E}\left(3+4\pi\varkappa\right)\left(\varkappa + H\frac{\partial \varkappa}{\partial H}\right)\right]\right\} .$$

Hier bedeutet jetzt $\frac{\partial \varkappa}{\partial p'}$ die Änderung von $\varkappa$ durch allseitigen Druck.

In ähnlicher Weise können alle anderen Fälle der Striktion (z. B. Verlängerung durch transversale Felder, Biegung usw.) berechnet werden, wobei immer die Änderungen von $\varkappa$ mit der entsprechenden Deformation auftreten. Alle diese Größen lassen sich auf zwei Konstanten (oder eigentlich Funktionen von H) zurückführen, entsprechend den zwei elastischen Konstanten eines Körpers. Die Definition derselben kann wie in der Elastizitätstheorie in verschiedener Weise geschehen. Setzt man

$$-\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varkappa}{\partial p} = k_1 \text{ für Querzug } \perp H,$$

$$-\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varkappa}{\partial p} = k_2 \text{ für Längszug } \parallel H,$$

so entspricht die Bezeichnung dem im Fall der Elektrostriktion bevorzugten System (Sacerdote). Bei der Magnetostriktion herrschen jedoch die Kirchhoffschen Bezeichnungen[2]) vor. Derselbe verknüpft die Magnetisierung J mit dem Feld H' durch die Gleichungen

$$J_x = [\varkappa - k'(\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3) - k''\lambda_1]\,H_x'$$
$$J_y = [\varkappa - k'(\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3) - k''\lambda_2]\,H_y'$$
$$J_z = [\varkappa - k'(\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3) - k''\lambda_3]\,H_z'$$

[1]) Siehe H. Nagaoka, Wied. Ann. **53**. 493. 1894.
[2]) G. Kirchhoff, Wied. Ann. **24**. 52. 1885; **25**. 601. 1885.



in denen λ_1, λ_2, λ_3 die Dilatationen nach x, y, z bedeuten. Die Konstanten k' und k'' hängen mit der Änderung der Suszeptibilität durch Längszug und allseitigen Druck durch die Beziehung zusammen:

$$\frac{\partial \varkappa}{\partial p_{\text{long.}}} = \frac{k'(2\sigma - 1) - k''}{E} \quad ; \qquad \frac{\partial \varkappa}{\partial p_{\text{allseit.}}} = -\left(k' + \frac{k''}{3}\right)\frac{3(1-2\sigma)}{E} \quad .$$

Mit dieser Bezeichnung erhält KIRCHHOFF für das Spannungssystem im ursprünglich isotropen Körper die Werte:

$$X_x = -\left(\frac{1}{4\pi} + \varkappa + \frac{k''}{2}\right) H_x'^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{4\pi} + \varkappa - k'\right) H'^2$$

$$Y_y = -\left(\frac{1}{4\pi} + \varkappa + \frac{k''}{2}\right) H_y'^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{4\pi} + \varkappa - k'\right) H'^2$$

$$Z_z = -\left(\frac{1}{4\pi} + \varkappa + \frac{k''}{2}\right) H_z'^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{4\pi} + \varkappa - k'\right) H'^2$$

$$X_y = Y_x = -\left(\frac{1}{4\pi} + \varkappa + \frac{k''}{2}\right) H_y' H_z'$$

$$Y_z = Z_y = -\left(\frac{1}{4\pi} + \varkappa + \frac{k''}{2}\right) H_z' H_x'$$

$$Z_x = X_z = -\left(\frac{1}{4\pi} + \varkappa + \frac{k''}{2}\right) H_x' H_y'$$

aus denen dann mittelst der Grenzbedingung an der Grenze Eisen-Luft die resultierenden Kräfte und aus ihnen die Deformationen hervorgehen. KIRCHHOFF verwendet auch andere elastische Konstanten K und Θ, die mit den bisher benutzten durch die Beziehungen

$$K = \frac{E}{2(1+\sigma)}$$

$$\Theta = \frac{\sigma}{1-2\sigma}$$

zusammenhängen. Er hat die Rechnung, die auf diesem Wege recht langwierig ist, nur auf die Kugel angewandt und auch hier nur für den Fall, daß die Glieder mit k' und k'' gegenüber dem mit $\varkappa^2$ zu vernachlässigen sind, was den tatsächlichen Verhältnissen nicht entspricht. Auf Grund seiner Theorie und mit seinen Bezeichnungen sind dann die folgenden Formeln abgeleitet, die bei der experimentellen Prüfung in den meisten Fällen angewandt worden sind:

1. Für langgestreckte Ellipsoide oder Ovoide:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{H'^2}{E(1+2\Theta)}\left\{\frac{4\pi\varkappa^2}{3}(1+\Theta) + \frac{\varkappa - k'}{2} - \frac{k''}{2}(1+2\Theta)\right\}$$

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{H'^2}{K(1+3\Theta)}\left\{\pi\varkappa^2 + \frac{3}{4}(\varkappa - k') - \frac{k''}{4}\right\} \quad \text{(CANTONE)[1]}.$$

[1] M. CANTONE, Atti Acc. dei Lincei (4) 6. 252. 1890.

2. Für zylindrische oder prismatische Stäbe:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{H'^2}{E}\left\{2\pi\varkappa^2 - \frac{k''}{2} + \frac{\varkappa - k'}{2(1+2\Theta)}\right\}$$

$$\frac{\Delta U}{U} = \frac{H'^2}{K(1+3\Theta)}\left\{\pi\varkappa^2 + \frac{3}{4}(\varkappa - k') - \frac{k''}{4}\right\}$$ (Nagaoka-Honda)[1].

3. Für den geschlossenen Ring:

$$\frac{\Delta U}{U} = 3\frac{\Delta l}{l} = \frac{3}{4}\,\frac{H^2}{K(1+3\Theta)}(\varkappa - k')$$ (Nagaoka-Jones)[2].

All diese Formeln gelten für den Fall, daß der Körper sich ganz im homogenen Feld befindet; jedoch fehlt die Gans sche Korrektion, es ist also die Abhängigkeit von $\varkappa$ (sowie k' und k'') vom Feld vernachlässigt. Daher sind die Formeln eigentlich nur auf kleine Felddifferenzen $(H_1^2 - H_2^2)$ anwendbar, innerhalb derer $\varkappa$, k', k'' genügend konstant bleiben. Rechnet man dagegen, wie dies meistens geschehen ist, mit den Gesamtdeformationen vom Feld Null aus, so müssen sich bei dem eigentümlichen Verlauf der Funktionen $\varkappa$, k', k'' für stärkere Felder bedeutende Unstimmigkeiten ergeben.

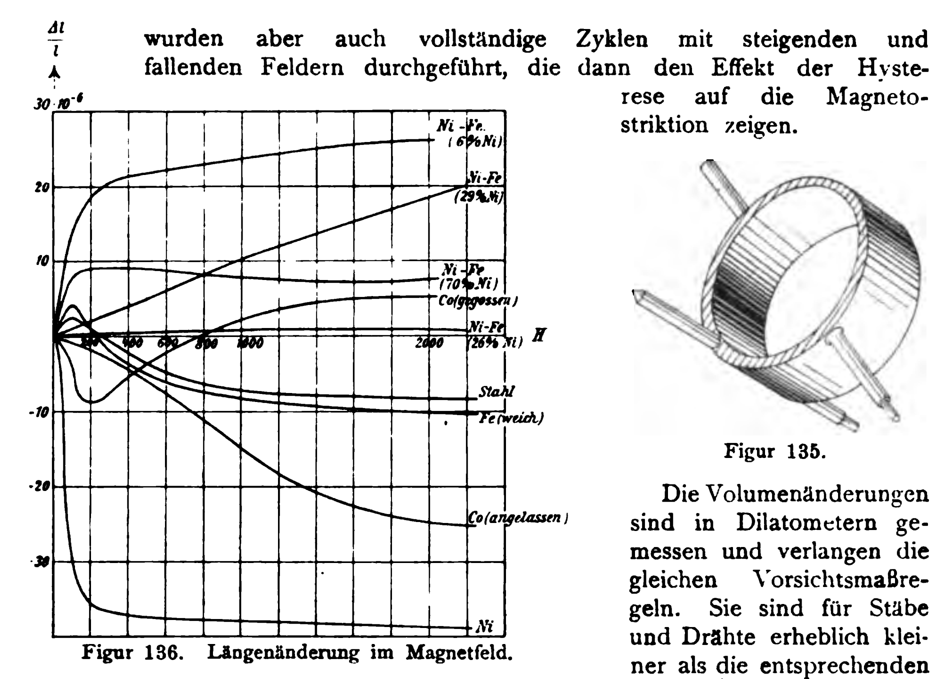
Versuche. Die experimentelle Bestimmung der Magnetostriktion ist ziemlich einfach: Die Verlängerungen eines in der Achse einer stromdurchflossenen Spule stehenden oder hängenden Körpers werden nach den üblichen Methoden zur Bestimmung kleiner Längenänderungen gemessen; z. B. bringt man durch optische Hebelübertragung passende Ausschläge eines Lichtzeigers hervor oder es kommen Interferenzstreifen zwischen einer festen und einer mit dem magnetisierten Körper beweglichen Platte zur Verwendung[3]. Ist zur Erzielung eines homogenen Feldes die Spule länger als der untersuchte Körper, so wird derselbe an einem Verbindungsstück aus nicht ferromagnetischem Material befestigt und trägt die Meßvorrichtung wieder unter Vermittelung eines solchen Stückes, so daß der Untersuchungskörper sich in der Mitte der Spule befindet. Die Striktion der nicht ferromagnetischen Stoffe ist so gering, daß eine Deformation derselben durch das Feld nicht in Betracht kommt. Die wichtigste experimentelle Fehlerquelle ist die thermische Ausdehnung; außer der Temperaturschwankung des Beobachtungsraumes sind die Joulesche Wärme, die der Spulenstrom entwickelt, die Magnetisierungs- und Hysteresiswärme zu nennen, ferner der Temperatureffekt der Foucault-Ströme beim Ein- und Ausschalten des Magnetstromes. Da jedoch die thermischen Effekte von den Magnetostriktionen durch ihren allmählichen Gang unterschieden werden können, die Joulesche Wärme mit dem Widerstand der Spulenwickelung abnimmt, die übrigen Effekte an und für sich gering sind, so lassen sich diese Fehlerquellen unschädlich machen. Will man Nullpunktswanderungen infolge des Temperaturganges im Beobachtungsraum vermeiden, so wird durch Kombination geeigneter Materialien eine Vorrichtung nach Art des Kompensationspendels angewendet, die gegen gleichmäßige Erwärmung unempfindlich ist. Ferner kommen mitunter Luft- oder Wasserkühlungen für die Spule zur Verwendung. Um zusammenhängende Versuchsreihen zu erhalten, wird der Körper meistens nach jeder Einzelstriktion sorgfältig entmagnetisiert; mitunter

[1]) H. Nagaoka u. K. Honda, Phil. Mag. (5) **46**. 261. 1898.

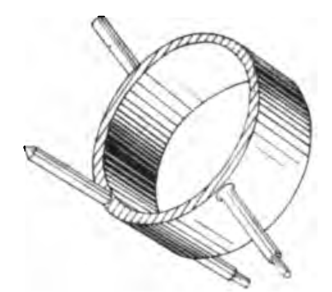
[2]) H. Nagaoka u. E. F. Jones, Phil. Mag. (5) **41**. 461. 1896.

[3]) Experimentelle Anordnung siehe z. B.: M. Cantone, Acc. dei Lincei (4) **6**. 1187. 1890. — H. Nagaoka, Wied. Ann. **53**. 487. 1894. — H. Nagaoka u. K. Honda, Phil. Mag. (5) **46**. 261. 1898. — P. Shaw u. S. Laws, Electrician **46**. 649. 1901.

wurden aber auch vollständige Zyklen mit steigenden und fallenden Feldern durchgeführt, die dann den Effekt der Hysterese auf die Magnetostriktion zeigen.



Figur 136. Längenänderung im Magnetfeld.



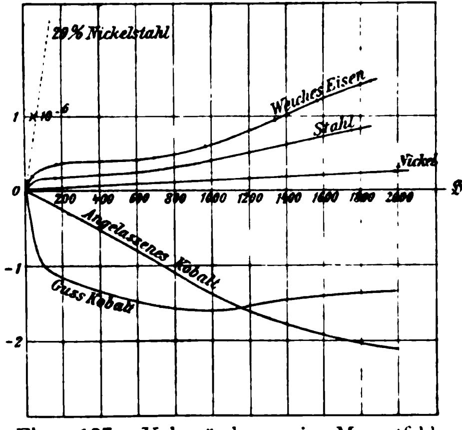
Figur 135.

Die Volumenänderungen sind in Dilatometern gemessen und verlangen die gleichen Vorsichtsmaßregeln. Sie sind für Stäbe und Drähte erheblich kleiner als die entsprechenden Längenänderungen, die erreichbare Genauigkeit daher geringer.

Bei Hohlkörpern[1]) wird die Änderung des Innenvolumens durch den Stand einer Füllflüssigkeit in einer angesetzten Kapillaren gemessen, genau wie in den früher beschriebenen Elektrostriktionsversuchen.

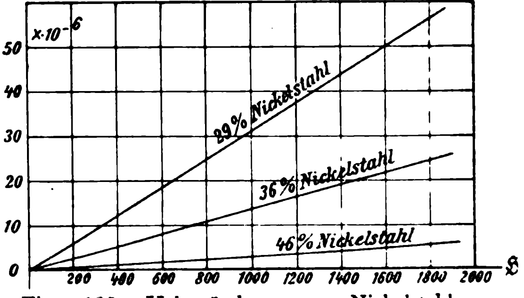
An Ringen hat BIDWELL[2]) die Längenänderung eines Durchmessers sowie der Höhe an angebrachten Ansätzen mit einem Fühlhebel gemessen (siehe Figur 135).

Die Versuchsresultate sind für die drei ferromagnetischen Metalle Fe, Ni, Co in großen Zügen die folgenden (vgl. Kurven Figur 136, 137 und 138):



Figur 137. Volumänderung im Magnetfeld.

Weiche Eisenkörper verlängern sich in schwachen Feldern um Beträge $\frac{\Delta l}{l}$ der Größenordnung 10^{-7}; die Verlängerung wächst mit dem Feld bis zu einem Maximum, das gewöhnlich zwischen 50 und 100 C.G.S.-Einheiten erreicht ist, nimmt wieder ab und trifft in der Gegend von $H = 300$ wieder den Nullwert;



Figur 138. Volumänderung von Nickelstahlen.

[1]) Siehe C. G. KNOTT, Edinb. Trans. Royal Soc. **18**. 315. 1891.
[2]) S. BIDWELL, Proc. Royal Soc. **56**. 94. 1894.



von hier ab bleibt die Längenänderung bis zu den stärksten verwandten Feldern negativ. Bei Stahl ist der Verlauf derselbe, die Größe von $\frac{\Delta l}{l}$ aber im allgemeinen geringer. Kobalt zeigt umgekehrten Gang, zuerst Verkürzung, dann Verlängerung. Nickel verkürzt sich immer, von den schwächsten Feldern bis zu den stärksten, und zwar um Beträge, welche die bei Eisen erreichten merklich übertreffen. Bei sehr großen Feldintensitäten scheinen die $\frac{\Delta l}{l}$-Werte für alle drei Stoffe einem Grenzwert zuzustreben, sie sind also wohl besser als Funktionen der Magnetisierung aufzufassen, werden daher häufig auch in ihrer Abhängigkeit von J oder J^2 dargestellt.

Die Volumenänderungen sind für Eisenstäbe positiv, für Kobalt negativ, bei Nickel für verschiedene Proben teils positiv, teils negativ gefunden worden und immer sehr klein. Die Substanzen sind nicht im chemisch reinen Zustand untersucht, Ni und Co enthalten stets wechselnde Beimengungen von Fe, Eisen wird gewöhnlich in den technisch unterschiedenen Arten als Gußeisen, Schmiedeeisen, Stahl usw. verwendet[1]. Härten, Anlassen, Hämmern und jede Bearbeitung sind von deutlichem, manchmal sehr erheblichem Einfluß auf die Striktion (besonders stark bei Kobalt!), wie denn die ganze Vorgeschichte der untersuchten Probe ihre Rolle spielt. Es ist daher nur eine qualitative Übereinstimmung verschiedener Versuche zu erwarten. Die nebenstehenden Kurven, den Arbeiten von Nagaoka und Honda[2]) entnommen, geben eine Übersicht über die einschlägigen Verhältnisse. Neben den drei ferromagnetischen Metallen sind auch einige Legierungen aufgeführt, deren Verhalten zum Teil sehr auffällig von dem der Bestandteile abweicht, vor allem ist Nickelstahl verschiedener Zusammensetzung genau untersucht. Außerdem finden sich noch einige Messungen an natürlichen Eisenerzen[3]), an einigen Heusslerschen Legierungen[4]), ferner an einer Mischung von Eisen- und Nickelpulver mit Paraffin[5]). Auch Eisensalzlösungen geben den Volumeneffekt[6]). Dagegen ist an nicht ferromagnetischen Substanzen Magnetostriktion nicht nachgewiesen; denn die älteren positiven Resultate für Wismut sind durch die neueren Versuche nicht bestätigt worden, welche an reinen, eisenfreien Proben in Feldern bis $H = 8200$ mit empfindlichen Anordnungen keine nachweisbare Deformation ergaben; so fand sich die Längenänderung $\frac{\Delta l}{l}$ für $H = 1039$ C.G.S. $< 8 \cdot 10^{-9}$, was bei der geringen Suszeptibilität auch theoretisch zu erwarten war[7]) [8]).

Bei allen neueren Messungen steht die Frage im Vordergrund des Interesses, ob die beobachteten Erscheinungen durch die gegebenen theoretischen Überlegungen richtig dargestellt werden. Um hier eine zahlenmäßige Prüfung zu ermöglichen, müssen die Werte $\varkappa$, k', k'', d. h. die Suszeptibilität und ihre Änderung durch einseitigen Zug und allseitige Kompression bekannt sein. Dahin zielende Versuche[9]) liegen in großer Zahl vor, auch ihre Beziehung zur Magnetostriktion ist deutlich ausgeprägt: der negativen Längenänderung von Nickel ent-

[1]) Versuche über wohl definierte Eisensorten siehe H. G. Dorsey, Phys. Rev. **30**. 698. 1910.
[2]) H. Nagaoka u. K. Honda, Phil. Mag. (5) **46**. 261. 1898; **49**. 329. 1899; (6) **4**. 45; Journ. de phys. (4) **3**. 613. 1904 (Nickelstahl).
[3]) J. Kruckenberg, Dissert., Upsala 1907.
[4]) L. Austin, Verh. Phys. Ges. **6**. 211. 1904. — L. Austin und K. Guthe, Bulletin Bureau of Standards **2**. 297. 1906. — J. C. McLennan, Phys. Rev. **24**. 449. 1907.
[5]) Ch. Maurain, Eclair. electr. **32**. 325. 1902.
[6]) G. Quincke, Berl. Ber. 1900, p. 391. — Hurmucescu, Arch. sciences phys. (4) **4**. 431. 1897.
[7]) J. v. Aubel, Journ. de phys. (3) **1**. 424. 1892.
[8]) A. P. Wills, Phys. Rev. **15**. 1. 1902.
[9]) Näheres bez. der einschlägigen Versuche siehe Magnet. Induktion.



spricht eine Verminderung von $\varkappa$ durch Zug, dem Umschlag der Verlängerung in Verkürzung beim Eisen die Umkehr im Vorzeichen von $\frac{\partial \varkappa}{\partial p}$ („Villarischer kritischer Punkt"). Eine vollständige Parallelität, wie man sie mitunter vermutet hat, besteht aber nicht, so z. B. nicht bei den Volumenänderungen, sie ist nach der Theorie auch nicht zu erwarten, da in den oben gegebenen Gleichungen das Glied mit $\frac{\partial \varkappa}{\partial p}$ zwar meistens, aber nicht immer ausschlaggebend ist.

Eine eingehendere Prüfung der Theorie durch gleichzeitige Messung der Striktion und der Veränderlichkeit von $\varkappa$ bei der Deformation, an den gleichen Materialstücken, haben NAGAOKA und HONDA ausgeführt[1]). Bei den Längenänderungen ergab sich eine rohe Übereinstimmung, die sich aber nur auf Größenordnung und Vorzeichen erstreckt und auch hier stellenweise mangelhaft ist, bei den Volumenänderungen des Eisens stimmen Beobachtung und Rechnung gar nicht miteinander. Es ist aber zu beachten, daß NAGAOKA und HONDA stets ihre oben angegebene Formel auf die Gesamtdeformationen vom Feld Null aus anwenden, anstatt, wie die Theorie es verlangt, möglichst enge Intervalle zu benutzen. Um daher zu entscheiden, ob Theorie und Beobachtung übereinstimmen, müßte das reiche experimentelle Material neu durchgerechnet werden.

Man kann in der Prüfung der Theorie noch einen Schritt weitergehen, indem man Gleichung (IV) nach p differenziert. Man erhält dann

$$\frac{\partial}{\partial H}\left(\frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial p}\right) = H\left\{\frac{\partial^2 \varkappa}{\partial p^2} + \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{4\pi\varkappa}{E}\left(\varkappa + H\frac{\partial \varkappa}{\partial H}\right)\right)\right\} \quad , \qquad \text{(V)}$$

wo das zweite Glied rechts bei herausragenden Enden wegfällt. Da $\frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial p} = \frac{1}{E}$ ist, so erkennt man, daß auch der Elastizitätsmodul sich im Magnetfeld ändern muß. Experimentell ist diese Wirkung wiederholt gesucht und nach genügender Verbesserung der Methoden auch gefunden worden. Messende Versuche liegen vor von HONDA, SHIMIZU und KUSAKABE[2]) nach der Biegungsmethode, die den Nachteil hat, daß die einzelnen Längsfasern verschieden beansprucht werden, von HONDA und TERADA[3]) nach der Dehnungsmethode; dann von TANGL[4]), der mit einer Bifilaraufhängung sowohl die Verlängerung als die verlängernde Kraft maß und hieraus $\frac{1}{E} = \frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial p}$ bestimmte; endlich von RENSING[5]) nach der akustischen Methode mittelst KUNDTscher Staubfiguren. HONDA und TERADA sowie RENSING haben gleichzeitig $\frac{\partial \varkappa}{\partial p}$ direkt bestimmt, und daher eine Prüfung der Theorie ermöglicht. Bei RENSING stehen die Stäbe aus der Spule heraus, es gilt daher

$$\frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial H} = H\frac{\partial \varkappa}{\partial p}$$

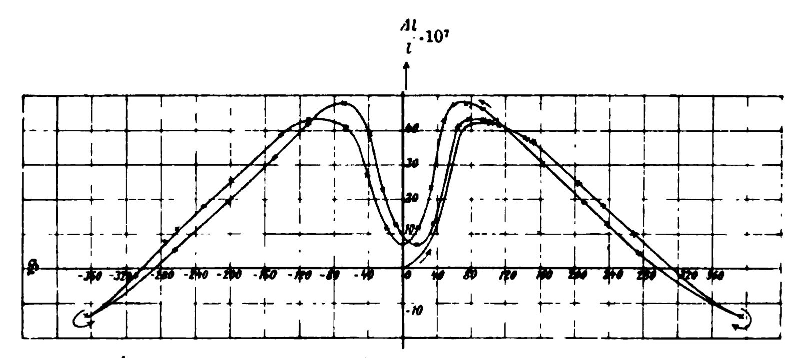
$$\frac{\partial}{\partial H}\left(\frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial p}\right) = \frac{\partial\, 1/E}{\partial H} = H\frac{\partial^2 \varkappa}{\partial p^2} \quad .$$

Hiermit übereinstimmend ergab sich, daß die Richtung der $\varkappa = f(p)$-Kurve mit der Längenänderung, ihre Krümmung mit der Änderung von $\frac{1}{E}$ dem Sinn und

[1]) H. NAGAOKA u. K. HONDA, Phil. Mag. (5) **46**. 261. 1898.
[2]) K. HONDA, S. SHIMIZU u. S. KUSAKABE, Phil. Mag. (6) **4**. 459. 1902.
[3]) K. HONDA u. T. TERADA, Phys. Ztschr. **6**. 622. 1905; **7**. 465. 1906.
[4]) K. TANGL, Ann. **6**. 34. 1901.
[5]) H. RENSING, Ann. **14**. 363. 1904.

der Größenordnung nach übereinstimmten. Bei HONDA-TERADA befinden sich die Stäbe ganz im homogenen Feld, so daß die vollständige Gleichung (V) zur Anwendung kommen sollte. Obwohl dies nicht geschehen ist, finden diese Forscher ebenfalls genügende Übereinstimmung zwischen Versuchen und Theorie (die allerdings nur geringen Ansprüchen genügt), aber große Abweichungen gegenüber den Resultaten nach der Biegungsmethode (wo wieder mit herausragenden Enden gemessen wurde). Auch hier ist also die Berechnung noch unvollkommen, auch wird man Bedenken tragen, in Gleichung (V) $\frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial p}$ allgemein mit $\frac{1}{E}$ zu identifizieren, auch wenn das zweite Glied rechts nicht wegfällt. Denn wenn dies auch formell erlaubt ist, so ist doch zu erwägen, daß dieses zweite Glied von den Bedingungen an der Grenze gegen Luft herrührt, also mit einer reinen Materialkonstante der untersuchten Substanz, wie sie der Elastizitätsmodul ist, nichts zu tun hat.

Gleichung (V) läßt sich auch in der Weise deuten, daß man aus ihr die Änderung der Striktion durch Belastung entnimmt. Auch hierüber sind zahlreiche Versuche ausgeführt, so von BIDWELL[1]), BRACKETT[2]) und in neuester Zeit von HONDA und SHIMIZU[3]). Sie zeigen, daß in schwachen Feldern die Verlängerung von Fe und die Verkürzung von Ni durch Belastung verringert werden,



Figur 189.

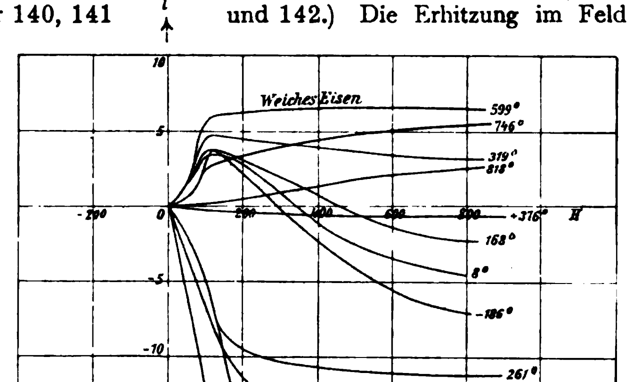
in starken dagegen vergrößert sich durch Belastung die Verkürzung beider Substanzen. Gleichzeitig verschiebt sich bei Eisen der Umkehrpunkt, so daß bei starken Belastungen der aufsteigende Kurvenast (der Verlängerung entsprechend) ganz wegfallen kann.

In allen diesen Arbeiten finden sich Angaben über den Einfluß der Hysterese, die sich nicht gut unter einheitliche Gesichtspunkte zusammenfassen lassen. Die beistehende Figur 189 gibt einen typischen Striktionszyklus nach NAGAOKA (für Eisen). Es kann vorkommen, daß die Deformation durch das Feld auch beim Entmagnetisieren zunächst weiter wächst, bevor sie umkehrt. Als Hysteresiswirkung wird auch die Tatsache angesehen, daß bei gleichzeitiger Belastung und Magnetisierung die Reihenfolge nicht gleichgültig ist, in der die Beanspruchung in Wirksamkeit tritt, d. h. für den Erfolg ist es nicht dasselbe, ob ein magnetisierter Draht belastet oder ein belasteter Draht magnetisiert wird.

Von großem Interesse ist endlich der Einfluß der Temperatur auf die magnetische Längenänderung, der von HONDA und SHIMIZU[4]) in dem großen Intervall vom Gebiet der flüssigen Luft bis über 1000° untersucht worden ist. Ins-

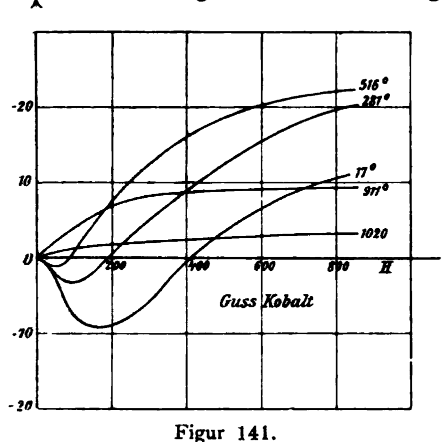
[1]) S. BIDWELL, Proc. R. Soc. **52**. 469. 1890.
[2]) B. BRACKETT, Phil. Mag. (5) **44**. 122.
[3]) K. HONDA u. S. SHIMIZU, Phil. Mag. (6) **4**. 338. 1902.
[4]) K. HONDA u. S. SHIMIZU, Phil. Mag. (6) **6**. 392. 1903.

besondere die Verhältnisse bei höheren Temperaturen sind bemerkenswert. Zunächst verschwindet bei Fe und (gegossenem) Co die Villarische Umkehr, bei weiterer Steigerung der Temperatur nimmt bei allen drei ferromagnetischen Metallen die Striktion überhaupt ab, um in der Nähe der CURIEschen kritischen Temperatur des Magnetismus unmerklich zu werden. (Siehe beistehende Kurven, Figur 140, 141 und 142.) Die Erhitzung im Feld läßt starke remanente Wirkungen zurück, so daß die Striktion bei gewöhnlicher Temperatur danach vollständig verändert sein kann (besonders ausgeprägt bei Kobalt).

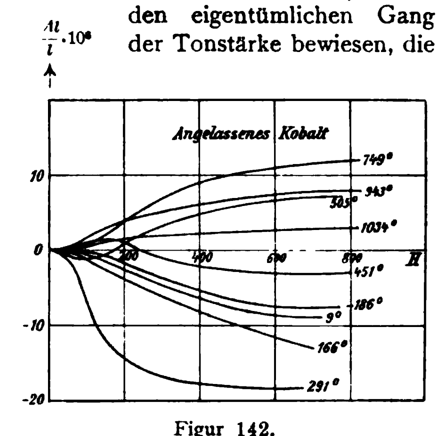


Figur 140. Temperaturabhängigkeit der Magnetostriktion.

Striktion im Wechselfeld. Wird die magnetisierende Spule mit Wechselstrom beschickt, so führt ein darin befindlicher Eisenstab Longitudinalschwingungen aus, die sowohl mit Spiegel und Lichtzeiger gemessen werden können, als sich durch den hervorgerufenen Ton kundgeben; wie festgestellt wurde, entspricht derselbe der Wechselzahl des Stromes. Die Erscheinung ist mehrfach untersucht worden und führte sogar zur Konstruktion eines Vorläufers des elektromagnetischen Telephons (von REISS)[1], der jedoch ohne praktischen Erfolg blieb. Daß die Schwingungen tatsächlich durch die Magnetostriktion hervorgerufen werden, hat BACHMETJEFF[2]) durch den eigentümlichen Gang der Tonstärke bewiesen, die



Figur 141.
Temperaturabhängigkeit der Magnetostriktion.



Figur 142.
Temperaturabhängigkeit der Magnetostriktion.

bei Eisen ein deutliches Minimum zeigte, das dem Minimum der Striktion entspricht. Bei steigender Wechselzahl des Feldes fanden HONDA und SHIMIZU[3])

[1]) P. REISS, Jahresber. d. phys. Vereins Frankfurt a. M. 1860/61.
[2]) P. BACHMETJEFF, Exners Rep. **26**. 187. 1890.
[3]) K. HONDA u. S. SHIMIZU, Phil. Mag. (6) **4**. 645. 1902.

sowohl durch Messung der Elongationen als der Tonstärken zwei ausgesprochene Maxima und ein dazwischenliegendes Minimum, die durch Belastung ihre Lage änderten; eine Erklärung dieser Erscheinung fehlt. Auch ergaben sich hier die Elongationen erheblich größer als die Dehnungen durch Gleichstrom der gleichen (Maximal-) Intensität, während Austin[1]) umgekehrt kleinere Ausschläge erhielt, die mit wachsender Wechselzahl immer schwächer wurden, entsprechend der Abnahme der Suszeptibilität mit wachsender Schwingungszahl.

Nach Bachmetjeff[2]) ist auch eine andere Erscheinung auf Striktion zurückzuführen, nämlich die thermoelektrische Kraft, welche von W. Thomson zwischen längs- und quermagnetisiertem Eisen gefunden wurde. Auch diese Wirkung zeigt den gleichen charakteristischen Gang mit der Belastung wie der Ton im Wechselfeld, so daß die Ursache der Thermokraft in einer Striktion begründet sein soll. Bachmetjeff hat die Erscheinung sogar zur relativen Messung der Magnetostriktion an verschiedenen Stellen eines Stabes benutzt, indem er an einem längsmagnetisierten Eisenstück in regelmäßigen Abständen andere Eisendrähte transversal zum Feld anlötete, wodurch die eine Lötstelle je eines Thermoelementes gebildet wurde[3]).

Dagegen hat sich zwischen Magnetostriktion und elektrischem Widerstand kein einfacher Zusammenhang ergeben, obwohl ein solcher infolge molekulartheoretischer Vorstellungen vermutet und mehrfach gesucht worden ist[4]).

Es bleiben die Torsionswirkungen des Magnetfeldes zu erörtern, welche etwas verwickelter gelagert sind: Durch rein longitudinale, rein transversale oder rein zirkulare Magnetisierung wird ein vorher ungedrillter Kreiszylinder nicht tordiert. Denn eine virtuelle Torsion bringt weder eine Volumenänderung hervor, noch eine elastische Beanspruchung in einer der genannten Hauptrichtungen, die zu einer Änderung der Suszeptibilität führen würde. Die bei der Torsion geleistete Arbeit ist also im Magnetfeld dieselbe wie außerhalb, man erkennt bei Durchführung eines Kreisprozesses in der mehrfach angeführten Weise, daß ein Effekt nicht zu erwarten ist. Bei jeder Kombinierung eines longitudinalen mit einem zirkularen Feld muß dagegen eine Torsion entstehen. Der einfachste Fall ist der, daß die Magnetisierung eine um 45° gegen die Zylinderachse geneigte Schraube bildet. Es ist dann in dieser Richtung eine Längsstriktion zu erwarten, zu der sich in der auf der ersten senkrechten Schraube eine gleiche Striktion von entgegengesetztem Vorzeichen gesellt. Da diese beiden Schraubenlinien mit den Richtungen der Hauptdilatation bez. -kontraktion der reinen Torsion zusammenfallen, so muß ein solches magnetisches Schraubenfeld eine reine Torsion hervorbringen. Der Drehungssinn der Drillung ergibt sich aus der Überlegung, daß (in schwachen Feldern) für Eisen in der Magnetisierungsrichtung die Hauptdilatation, für Nickel die Hauptkontraktion liegen muß. Erzeugt man also das Feld, indem man durch den in der Magnetisierungsspule hängenden Körper einen zweiten Strom von passender Stärke von oben nach unten schickt, so wird Ni im gleichen, Fe im entgegengesetzten Sinn gedrillt, in dem der positive Spulenstrom fließt. Um der Feldrichtung die geforderte Neigung von 45° gegen die Achse zu geben, sollten longitudinale und zirkulare Komponente gleich stark sein. Aber dies läßt sich nur für schwache Felder verwirklichen, da ein zu starker Strom durch den Versuchskörper infolge der erzeugten Stromwärme experimentelle Schwierigkeiten hervorbringt[5]).

[1]) L. Austin, Phys. Ztschr. **1**. 573. 1900.

[2]) P. Bachmetjeff, Wiener Ber. **104**. 71. 1895; Ann. **43**. 723. 1891.

[3]) Siehe ferner: E. Rhoads, Phys. Rev. **15**. 321. 1902. — Chassagny, C. R. **116**. 977. 1893. — L. Houllevigue, Journ. de phys. (3) **5**. 53. 1896.

[4]) W. Beetz, Pogg. Ann. **128**. 193. 1866. — N. H. Williams, Phil. Mag. (6) **4**. 430. 1902.

[5]) Eine andere Anordnung verwendet ein Eisenrohr, in dessen Innern der Strom in einen isolierten Draht fließt; siehe z. B. S. R. Williams, Phys. Rev. **32**. 281. 1911.

Deshalb werden bei den Versuchen in der Regel die longitudinalen Feldkomponenten innerhalb weiter Grenzen variiert, während die zirkulare Komponente auf einem passend geringen Wert festgehalten wird. Die Magnetisierungsschraube hat dann nicht mehr die Neigung 45°, der Fall liegt theoretisch nicht mehr so einfach. Denn jetzt besteht die Striktion in einer elastischen Beanspruchung, deren Hauptdilatation und -kontraktion ebenfalls in einer anders geneigten Schraube liegen, und die als Torsion mit gleichzeitiger Längsdehnung angesehen werden kann. Diese Dehnung wirkt dann genau wie eine Belastung, die den Betrag der Torsion natürlich etwas beeinflußt[1]. Bisher wurde diese Komplikation bei der Berechnung der Versuche nicht berücksichtigt, vielmehr die Torsion im Schraubenfeld (der sogenannte Wiedemanneffekt), stets als reine Torsion behandelt. Erst neuerdings hat HOUSTOUNN[2]) auf den Zusammenhang zwischen Dehnung und Torsion für diesen Fall hingewiesen, doch handelt es sich auch nach diesem Autor nur um eine geringfügige Wirkung.

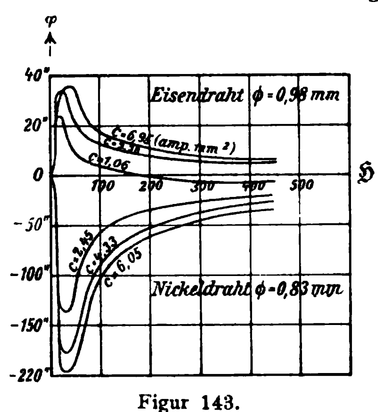
Unter der vereinfachenden Annahme reiner Torsion ergibt sich der theoretische Zusammenhang am einfachsten aus den scheerenden Spannungen der KIRCHHOFFschen Theorie: So erhielten NAGAOKA und HONDA[3]) für das Drehmoment der Striktion M die Beziehung

$$M = -\frac{k'' c H}{2},$$

wo c die Stromstärke des longitudinalen Stromes, H das Spulenfeld bedeuten, also für den Torsionswinkel φ bei einem Draht der Länge L, Radius R und Torsionsmodul T

$$\varphi = -\frac{k'' c H L}{T R^2}.$$

Sowohl die umgekehrte Proportionalität mit R^2 als der Zusammenhang mit k'' konnte experimentell mit der in diesem Gebiete üblichen Genauigkeit bestätigt werden; insbesondere zeigt die Torsion denselben charakteristischen Gang mit dem ausgeprägten Maximum für mittlere Felder, der aus den Längen- und Volumenänderungen für k'' berechnet worden war. (Siehe beistehende Kurven, Figur 143)[4]).



Figur 143.

Ist der zu magnetisierende Draht bereits tordiert, so bringt auch ein longitudinales (oder zirkulares) Feld allein eine Änderung des Torsionswinkels hervor. Dies stimmt mit der Überlegung, daß eine Längenänderung, wie sie durch longitudinale Magnetisierung ja hervorgebracht wird, eine vorhandene Drillung ändern muß. Wie früher die Längsstriktion eines belasteten Körpers als Änderung des Elastizitätsmoduls durch das Feld aufgefaßt werden konnte, so kann man hier von einer Änderung des Torsionsmoduls sprechen. Dieselbe ist nach verschiedenen Methoden nachgewiesen: Neben Schwingungsbeobachtungen mit und ohne

[1]) S. BIDWELL, Proc. R. Soc. **51**. 495. 1892. — K. HONDA u. S. SHIMIZU, Proc. Tokyo Physico-Math. Soc. **1**. 70. 1901.

[2]) R. A. HOUSTOUNN, Phil. Mag. (6) **22**. 740. 1911.

[3]) H. NAGAOKA u. K. HONDA, Phil. Mag. (6) **4**. 67. 1902.

[4]) Einfluß der Temperatur auf den Wiedemanneffekt siehe S. SHIMIZU u. T. TANAKADATE, Tokyo S. **3**. 142. 1906.

Feld findet man die direkte Methode verwendet, welche die Änderung des Torsionswinkels durch die Magnetisierung mißt. Bei einer Kompensationsanordnung (nach Barus) halten zwei gedrillte Drähte einander das Gleichgewicht, solange kein Feld vorhanden ist. Durch Einschaltung des Stromes wird der Versuchsdraht magnetisiert, der Ausschlag ergibt die Striktionsdrillung. Honda und Terada[1]) haben Versuche nach all diesen Methoden ausgeführt und dabei wieder den erheblichen Einfluß gefunden, den die Reihenfolge der Beanspruchungen ausübt. Analog dem früheren Verhalten bei der Dehnung war der Erfolg durchaus nicht derselbe, ob der tordierte Draht magnetisiert oder der magnetisierte Draht tordiert wurde. Die Versuche wurden zur Prüfung der theoretischen Beziehung

$$\frac{\partial \varphi}{\partial H} = \frac{\partial \varkappa}{\partial M} H R^2 \pi L \qquad \text{(VI)}$$

benutzt, die in dieser oder ähnlicher Form mehrfach gegeben worden ist[2]). Man erhält diese Gleichung sofort aus dem Kreisprozeß: Torsionsänderung — Magnetisierung — Rücktorsion — Entmagnetisierung: die elastische Arbeit bei einer Torsion um den Winkel φ weicht im magnetisierten Zustand um $\varphi\, \partial M$ von dem Wert ohne Feld ab, die magnetische Energie ist im tordierten Zustand um $\frac{H^2}{8\pi} d\mu R^2 \pi L$ größer als ohne Deformation (wenn man reine Torsion ohne Verlängerung voraussetzt). Gleichsetzen beider Ausdrücke ergibt obige Beziehung, mit der die Versuche von Honda und Terada auch genügend übereinstimmen.

Auch das Seitenstück der Torsionsänderung durch Längsmagnetisierung, die Torsionsänderung durch ein zirkulares Feld ist untersucht worden[3]), obwohl die Notwendigkeit, durch den Versuchskörper Ströme zu schicken, die experimentellen Schwierigkeiten erhöht.

Als reziproke Erscheinungen gehören zu den besprochenen Striktionsdrillungen die Änderungen der Magnetisierung durch Torsion und die zugehörigen Induktionsströme, „Deformationsströme", im tordierten Körper, bzw. in einer um denselben gelegten Spule. Obwohl diese Dinge eigentlich nicht mehr hierher gehören, so muß doch so weit auf die Erscheinungen eingegangen werden, als für die theoretische Seite der Magnetostriktion wichtig ist. Dies gilt vor allem von der mehrfach festgestellten Tatsache, daß ein zirkular magnetisierter Draht durch Torsion eine longitudinale Komponente erhalten kann und umgekehrt. Dieser Effekt äußert sich in der Weise, daß ein nach außen unmagnetisches Stück Eisen, das etwa durch einen durchgeleiteten Strom zirkular magnetisiert wurde, durch Torsion zum Magneten wird[4]), d. h. eine nach außen wirksame longitudinale Magnetisierung erhält. Besaß der Stab schon eine schwache Longitudinalkomponente entgegengesetzten Vorzeichens, so erhält man die sonderbare Erscheinung einer Polumkehr durch Torsion[5]). Dasselbe wie von der Magnetisierung gilt von der Induktion. Die Torsion eines zirkular magnetisierten Drahtes veranlaßt einen Induktionstoß in einer Spule um den Draht als Achse; war der Draht dagegen längsmagnetisiert, so wird die Induktion zirkular, der Strom ist dann im Draht selbst nachweisbar[6]). Diese ganze Erscheinungsgruppe fügt sich in die gegebene Theorie sofort ein, wenn man beachtet, daß durch die Deformation der Körper in jeder, also auch in magnetischer Beziehung anisotrop oder, wie man nach dem Vorgang von W. Thomson hier sagt, „äolotrop" wird. Denn diese Eigenschaft

[1]) K. Honda u. T. Terada, Phys. Ztschr. **6**. 622. 1905; **7**. 465. 1906.
[2]) Siehe J. J. Thomson, Appl. of Dynam. p. 75.
[3]) H. Nagaoka u. K. Honda, Phil. Mag. (6) **4**. 63. 1902.
[4]) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **117**. 1862.
[5]) A. Banti, Acc. Lincei (4) **7**. 61. 1891.
[6]) Nagaoka-Honda, Phil. Mag. (6) **4**. 45. 1902.



hat allgemein zur Folge, daß H, B, J nicht mehr gleichgerichtet sein werden, so daß zu einem longitudinalem Feld zirkulare Magnetisierungen und Induktionen gehören können und umgekehrt. Die quantitativen Verhältnisse berechnen sich nach DRUDE folgendermaßen[1]: In einem Draht von Radius R, der um den $\measuredangle \varphi$ gedrillt ist, besteht längs der Hauptdilatationsschraube in der Entfernung r von der Achse die Dehnung $\lambda_1 = + \frac{\varphi r}{2}$, längs der Hauptkontraktionsschraube die Kontraktion $\lambda_2 = - \frac{\varphi r}{2}$, $\perp$ zu beiden $\lambda_3 = 0$. Wird durch einen durch den Draht geleiteten Strom i ein zirkulares Feld $H = \frac{2ir}{R^2}$ erzeugt, so liegt in den Richtungen λ_1, bzw. λ_2 das Feld $+ H \cos 45^0 = H_1$ bzw. $- H \cos 45^0 = H_2$. Hierzu gehören nach dem KIRCHHOFFschen Ansatz die Magnetisierungen $J_1 = \left(\varkappa - \frac{k'' \varphi r}{2}\right) H_1$ bzw. $J_2 = + \left(\varkappa + \frac{k'' \varphi r}{2}\right) H_2$ (die kubische Dilatation $(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3)$ ist bei reiner Torsion $= 0$). In der Längsrichtung ergibt sich also eine Magnetisierung $J = (J_1 + J_2) \cos 45^0 = \frac{H}{2} k'' \varphi r = \frac{i r^2}{R^2} k'' \varphi$. In ähnlicher Weise ersieht man, daß ein longitudinales Feld H in einem um φ gedrillten Draht eine Zirkularmagnetisierung $J = \frac{k'' H \varphi r}{2}$ erzeugt[2]), und ebenso erhält man die entsprechenden Induktionen

$$B_{\text{long.}} = \frac{k'' \varphi r}{2} H_{\text{circ.}}$$

$$B_{\text{circ.}} = \frac{k'' \varphi r}{2} H_{\text{long.}}$$

Auch diese Gleichungen sind (nach dem Vorgang von DRUDE) von NAGAOKA[3]) in der Weise geprüft worden, daß die durch Torsion hervorgerufenen Induktionsströme gemessen und die so gefundene k'' mit den Werten der gleichen Größe verglichen wurden, wie sie aus Zug- und Kompressionsversuchen direkt ermittelt worden waren. Es ergab sich auch hier qualitative Übereinstimmung im Gang der Kurven, die bei Nickel sogar sehr genau war, bei Eisen aber nicht.

Die Torsionen im Magnetfeld zeigen natürlich ebenfalls Hysterese; bei stark gespannten oder gedrillten Drähten treten elastische Nachwirkungen und Härtungserscheinungen infolge Überschreitens der Elastizitätsgrenze hinzu. Doch sind diese Dinge vorwiegend an dem reziproken Phänomen — Beeinflussung der Magnetisierung durch Torsionen — studiert; im Gebiet der eigentlichen Magnetostriktion zeigen sie sich in der Verschiedenheit der Drillungen bei steigendem und fallendem Feld, in dem Einfluß vorausgehender Beanspruchung usw. Auch der mehrfach erwähnte Einfluß der Reihenfolge der experimentellen Maßnahmen wird als Wirkung der Hysterese angesehen; neben bereits früher genannten Fällen (Torsion des magnetisierten, Magnetisierung des tordierten Materials) ist beim Wiedemanneffekt ein Unterschied gefunden worden, je nachdem die longitudinale oder zirkulare Feldkomponente zuerst hervorgerufen wurde.

---

[1]) P. DRUDE, Wied. Ann. 63. 9. 1897.
[2]) W. VOIGT, Kompend. der theor. Physik, p. 202.
[3]) H. NAGAOKA, Phil. Mag. (6) 4. 45. 1902.

Daß die Hysteresiswirkungen mit ihren nicht umkehrbaren Energieübertragungen außerhalb der oben angegebenen Theorie liegen, ist klar. G. Wiedemann, der gerade die Torsionen im Magnetfeld eingehend untersucht hat, hält dieselbe jedoch auch abgesehen hiervon für ungenügend, wenn nicht überhaupt für falsch; doch sind gerade die wesentlichsten Punkte, an denen er Anstoß nahm, inzwischen aufgeklärt worden. So ist seine Behauptung, die Entstehung von longitudinalem aus zirkularen Magnetismus infolge von Torsion sei nach jener Theorie nicht zu erklären, nach der von Drude gegebenen Ableitung der Erscheinung hinfällig geworden. Eine weitere Stütze seiner Ansicht sah Wiedemann darin, daß die Torsionen des Eisens bei dem nach ihm benannten Effekt bei großer Feldstärke ihr Vorzeichen nicht änderten, wie es die Längenänderungen tun, auf die sie doch zurückgeführt werden. Demgegenüber hat schon Ewing [1]) darauf hingewiesen, daß die angewandten Feldstärken, richtig verstanden, zu schwach waren; denn es wurden zwar die longitudinalen Komponenten bedeutend gesteigert, aber noch nicht genügend, um das Feld in der 45°-Schraubenlinie, auf die es ankommt, auf die erforderliche Höhe zu bringen. Inzwischen ist auch diese Lücke durch Versuche von Nagaoka-Honda [2]) ausgefüllt worden, welche die Umkehr des Torsionssinnes für Eisen bei schwachen Strömen im Versuchsdraht erhielten.

G. Wiedemann hatte zur Erklärung der drillenden Striktion die Hypothese der drehbaren Elementarmagnete aus der Weberschen Theorie des Ferromagnetismus herübergenommen, indem er annahm, daß die gedrehten Magnete die übrige Materie mitnähmen und umgekehrt. Man kann sich so das Zustandekommen der Torsionen leicht vorstellen, und wenn die Drehungen nicht reibungslos und vollkommen elastisch sich abspielen, so ersieht man auch die Notwendigkeit der Hysterese ohne weiteres. Um auch die Längen- und Volumenänderungen zu erklären, kann man neben der Anziehung zwischen gleichgerichteten Molekularmagneten die Dimensionen dieser Gebilde heranziehen, die z. B. in Richtung ihrer magnetischen Achse länger sein können als in einer anderen, was dann bei der Gleichrichtung durch das Feld zu einer Verlängerung führen muß. Im übrigen hat die Wiedemannsche Hypothese den Nachteil, daß sie nicht aus dem Bereich der qualitativen Vorstellung in dasjenige der quantitativen Berechnung vorgedrungen ist, so daß man sie mehr als Ergänzung, denn als Ersatz der allgemeinen Theorie anzusehen haben wird. Inwieweit eine solche Ergänzung auch außerhalb der Hysteresiswirkungen hier notwendig ist, läßt sich vor allem deshalb schwer sagen, weil die theoretische Berechnung der Versuchsergebnisse häufig ungenau ist; an den betreffenden Stellen wurde hierauf bereits hingewiesen.

Neuerdings hat Richardson [3]) versucht, vom Standpunkt der Elektronentheorie tiefer in das Problem einzudringen: Er stellt sich die Elementarmagnete als Amperesche Molekularströme vor, in denen Elektronen umlaufen, die vermöge ihrer Masse ein Drehmoment besitzen. Im unmagnetischen Zustand sind diese Magnete ungeordnet, das resultierende Moment = 0; wird der Körper magnetisiert, d. h. die Elementarmagnete ∥ zum Feld gerichtet, so ergibt sich ein Drehmoment M, das mit der Magnetisierung J durch die Gleichung $J = 2\,M\frac{m}{e}$ zusammenhängt. Da aber in dem abgeschlossenen System ein Drehmoment

[1]) Ewing, Magn. Induktion, p. 215.

[2]) H. Nagaoka u. K. Honda, Journ. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo **13**. 263. 1900; Phil. Mag. (6) **4**. 62. 1902 siehe frühere Kurven.

[3]) O. W. Richardson, Phys. Rev. **26**. 194. 1908.

nicht entstehen kann, so muß irgendwo eine Kompensation vorhanden sein, und, soweit eine solche anderweitig nicht gefunden wird, hat man eine entgegengesetzte Rotation der Materie anzunehmen, die dann in dem befestigten Stab oder Draht zur Torsion führt. Eine Anwendung dieses Gedankens auf das Problem der Striktionsdrillung ist von RICHARDSON in Aussicht gestellt.

Es erübrigt eine kurze historische Übersicht der Untersuchungen im Gebiet der Magnetostriktion, welche bei der großen Anzahl der vorhandenen Arbeiten sich auf das Wichtigste beschränken muß.

Die Verlängerung des Eisens im Magnetfeld ist 1842 von JOULE entdeckt[1]) worden. 1874 fand BARRETT[2]) die Verkürzung des Ni, 1888 BIDWELL[3]) die Umkehr der Längenänderung für Fe in stärkeren Feldern; die Volumenänderung ist von CANTONE[4]) an einem Ni-Ovoid 1890 zuerst gemessen worden. KNOTT[5]) beschäftigte sich mit den Deformationen von Hohlkörpern, BIDWELL[6]) maß an geschlossenen Eisenringen. Die Versuche unter Belastung gehen ebenfalls auf BIDWELL[7]) zurück, die Frage der Änderung des Elastizitätsmoduls wurde von GUILLEMIN[8]) angegriffen. Torsionseffekte hat G. WIEDEMANN[9]) bereits im Jahre 1837 erhalten und vielfach studiert. Durch die mehrfach zitierten Arbeiten von NAGAOKA, HONDA und ihren Schülern (seit 1894), die das ganze Gebiet systematisch durchgearbeitet haben, sind die früheren Untersuchungen in fast allen wichtigen Versuchsformen wiederholt und größtenteils überholt worden; auch enthalten dieselben ziemlich vollständige Angaben der umfangreichen älteren Literatur, von der hier nur das Allerwichtigste angeführt werden konnte.

Auf der theoretischen Seite ist der Zusammenhang der Magnetostriktion mit der Änderung der Suszeptibilität bereits von G. WIEDEMANN erkannt worden und spielt seither in allen Untersuchungen eine wesentliche Rolle, besonders in der Form der Gegenüberstellung des Striktionseffektes mit seiner Umkehrung nach folgendem Muster:

Das Magnetfeld bringt im Eisen Verlängerung hervor, die mit der Feldstärke bis zu einem Maximum wächst, dann wieder abnimmt, um schließlich negativ zu werden.	Longitudinaler Zug vergrößert die Suszeptibilität (oder Magnetisierung) in schwachen Feldern bis zu einem Maximum für ein bestimmtes Feld, in stärkeren Feldern nimmt die Vergrößerung wieder ab und wird schließlich negativ.

Die Zurückführung der Torsion auf Verlängerung und Verkürzung findet sich bei W. THOMSON[10]), MAXWELL[11]) u. a.; sie ist von G. WIEDEMANN angezweifelt worden, der sie durch die bereits erwähnten Vorstellungen ersetzt wissen wollte, woran sich längere Diskussionen schlossen. Die rechnende Theorie geht auf die bei der Elektrostriktion genannten Arbeiten zurück, von denen die KIRCHHOFFsche Form bis heute die meist gebrauchte Grundlage bildet.

---

1) W. JOULE, Sturgeons Ann. of El. **8**. 219.
2) W. BARRETT, Phil. Mag. (4) **47**. 51. 1874.
3) S. BIDWELL, Proc. R. Soc. **43**. 407. 1888.
4) M. CANTONE, Mem. Acad. dei Lincei **6**. 487. 1891.
5) C. G. KNOTT, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **18**. 315. 1891; **19**. 85. 249. 1892 u. ff.
6) S. BIDWELL, Proc. Roy. Soc. **55**: 228; **56**. 94. 1894.
7) S. S. BIDWELL, Proc. R. Soc. **27**. 469. 1890.
8) GUILLEMIN, C. R. **22**. 264. 432. 1846.
9) G. WIEDEMANN, Pogg. Ann. **100**. 235. 1857; **103**. 563. 1858; **106**. 161. 1859; **117**. 193. 1862.
10) W. THOMSON, Proc. R. Soc. **17**. 442. 1878.
11) CL. MAXWELL, El. u. Magn. **2**. 109.

Als neuere Arbeiten sind die von Heydweiller[1]), Gans[2]), Drude[3]), Kolazek[4]), Sano[5]) zu nennen, welche zum Teil auch die Veränderlichkeit von k', k'' mit dem Feld berücksichtigen. Sano gibt auch einen Ansatz für Kristalle, für den einstweilen die Verwendung fehlt.

Im übrigen unterscheiden sich diese Entwicklungen voneinander mehr in der Form, die von der erreichbaren Einfachheit mitunter bedeutend abweicht.

Die neuesten Arbeiten von Houstounn[6]), Leduc[7]), Adams[8]) zeigen, daß über die theoretische Seite des Gegenstandes noch keine vollständige Übereinstimmung und Klarheit herrscht.

---

1) A. Heydweiller, Ann. **12**. 602. 1903.
2) R. Gans, Ann. **13**. 634. 1904.
3) P. Drude, Ann. **63**. 9. 1897.
4) F. Kolazek, Ann. **13**. 1; **14**. 744. 1904.
5) S. Sano, Phys. Rev. **14**. 158. 1902; Phys. Ztschr. **3**. 401. 1902.
6) R. A. Houstounn, Phil. Mag. (6) **22**. 78. 1911.
7) A. Leduc, C. R. **152**. 853. 1911.
8) E. P. Adams, Phil. Mag. (6) **22**. 889. 1911.

Elektrooptik.

Von W. VOIGT.

(Abgeschlossen im April 1912.)

Einleitung.

1. Direkte und indirekte elektrooptische Effekte.

Unter dem Namen Elektrooptik versteht man die Lehre von den Änderungen der optischen Eigenschaften der Körper, die bei Einwirkung eines elektrischen Feldes eintreten. Der so charakterisierte Einfluß kann dabei ein direkter oder ein indirekter sein. Als direkt wäre er zu bezeichnen, wenn er übrig bliebe selbst bei künstlicher Kompensierung aller anderen durch das Feld hervorgerufenen, insbesondere mechanischen Veränderungen der Körper, als indirekt dagegen, wenn er unter den genannten Umständen ausbliebe.

Wirkungen eines elektrostatischen Feldes, die ihrerseits sekundär optische Veränderungen hervorzurufen vermögen, sind besonders diejenigen der im vorigen Abschnitte behandelten der Elektrostriktion; denn wie zuerst BREWSTER experimentell festgestellt und Fr. NEUMANN theoretisch verfolgt hat, ändern sich die optischen Eigenschaften durchsichtiger Körper durch Spannung resp. Deformation. Wenn also ein durchsichtiger Körper in einem elektrischen Felde andere optische Eigenschaften annimmt, so kann diese Wirkung an sich eine ausschließlich sekundäre, in letzter Instanz mechanische sein. Diese uneigentlichen elektrooptischen Wirkungen werden sich noch komplizieren, wenn infolge unvollkommener Isolation in dem Körper bei Einwirkung des Feldes eine Ladungsbewegung und, dadurch bedingt, eine — vielleicht ungleichförmige — Erwärmung einsetzt. Denn die Temperaturänderung wirkt einmal direkt optisch, sodann auch durch die sie begleitenden Spannungen und Deformationen.

Die sekundären elektrooptischen Effekte sind keineswegs ohne Interesse; sie erscheinen aber immerhin doch nur als indirekte Betätigungen anderer Wirkungen, besonders der Elektrostriktion, welchen Vorgang man in seinen direkten Äußerungen (so wie in dem bez. Abschnitt auseinandergesetzt) unmittelbarer studieren kann. Insofern werden sie durch die direkten elektrooptischen Effekte an prinzipieller Bedeutung unzweifelhaft übertroffen; denn bei letzteren handelt es sich um Vorgänge, die zunächst ganz für sich stehen und mit keinen andersartigen in Beziehung gesetzt werden können. Wir werden ihnen daher auch besondere Aufmerksamkeit zuwenden.

Für die Beobachtung der direkten Effekte ist erschwerend, daß dieselben nur in ganz speziellen Fällen sich unmittelbar rein und frei darstellen, in der Mehrzahl der Fälle hingegen mit indirekten kombiniert auftreten. In der Tat hat man sich nach der Entdeckung elektrooptischer Wirkungen auch erst allmählich zu der präzisen Fragestellung durchgearbeitet, und eine quantitative Sonderung der direkten und der indirekten Effekte ist sehr spät und nur erst in wenigen Fällen erfolgt. Um so wichtiger erscheinen hiernach diejenigen Beobachtungsobjekte und -methoden, bei denen die indirekten Effekte von vornherein ausgeschlossen sind.

2. Piezooptische Erscheinungen.

Um die vorhandenen Beobachtungen von dem vorstehend auseinandergesetzten Gesichtspunkte aus in ihrer Bedeutung verständlich zu machen, wollen wir hier zunächst allgemein nach qualitativer Seite auseinandersetzen, wie sich die optischen Effekte von Spannungen (gleichviel, ob dieselben auf mechanischen Einwirkungen oder auf Elektrostriktion beruhen) gestalten; auf die quantitativen Gesetze werden wir später eingehen.

Der allgemeinste Spannungszustand eines Volumenelements wird, wie hier nicht nachgewiesen werden kann, folgendermaßen dargestellt. In dem Volumenelement läßt sich ein rechtwinkliges Parallelepiped von bestimmter Orientierung abgrenzen, gegen dessen drei Flächenpaare von der außerhalb liegenden Masse paarweise entgegengesetzte normale Drucke (die Hauptdrucke P_1, P_2, P_3) ausgeübt werden; die Größen und selbst die Vorzeichen derselben können für die drei Flächenpaare verschieden sein. Negative Drucke repräsentieren dabei Zugkräfte. Bei homogenem Spannungszustand sind diese Hauptdrucke in dem Körper nach Größe und Richtung konstant; bei inhomogenem variieren sie.

War die Substanz ursprünglich isotrop, so wird sie durch diese wirkenden Spannungen aeolotrop; das Volumenelement gewinnt die Natur eines rhombischen Kristalls, dessen optische Symmetrieachsen mit den Kanten des erwähnten Parallelepipedes resp. mit den Richtungen der Normaldrucke zusammenfallen. Die entstehende Doppelbrechung weist in der Richtung dieser Symmetrieachsen extreme Werte auf, die übrigens in allen Fällen wirklich erreichbarer Drucke (verglichen mit den Doppelbrechungen wirklicher Kristalle) sehr klein bleiben.

Bei allseitig gleichem Druck ($P_1 = P_2 = P_3$) bleibt (nach Symmetrie) die Isotropie erhalten, aber der Brechungsindex der Substanz erfährt eine Änderung.

Die Änderungen der Brechungsindices, und somit auch die Doppelbrechungen, verdoppeln sich, wenn die Hauptdrucke P_1, P_2, P_3 sich bei gleichbleibendem Verhältnis $P_1 : P_2 : P_3$ verdoppeln, sie sind also als homogene lineare Funktionen dieser Größen anzusetzen.

War die Substanz ursprünglich kristallinisch, so gestalten sich die Verhältnisse komplizierter. Das Volumenelement wird auch jetzt, nach Ausübung des Druckes, immer noch einem Kristall äquivalent sein, aber dessen optische Symmetrieachsen fallen nicht mehr mit den Druckrichtungen zusammen, liegen überdies im allgemeinen für verschiedene Farben in verschiedenen Richtungen.

Bei Kristallen, die schon von Natur doppeltbrechend sind, ist das Resultat eine in Wirklichkeit stets sehr geringe Drehung des optischen Symmetrieachsensystems mit gleichzeitiger geringer Änderung der Hauptbrechungsindices. Einachsige Kristalle werden dabei im allgemeinen zweiachsig. Die bez. Änderungen sind auch hier lineare homogene Funktionen der Hauptdrucke P_1, P_2, P_3. Reguläre Kristalle, die von Natur optisch isotrop sind, nehmen eine Ausnahmestellung ein, insofern je nach der Natur und Orientierung des Drucksystems die optischen Symmetrieachsen alle möglichen Lagen annehmen können. Die erzeugten Doppelbrechungen bleiben aber, wie bei isotropen Körpern, in den praktisch zugänglichen Fällen immer sehr klein.

I. Elektrooptische Wirkungen an isotropen Körpern.

3. Die ersten Beobachtungen an festen Körpern.

Nach vergeblichen Versuchen von FARADAY, QUINCKE, RÖNTGEN gelang KERR[1]) der erstmalige Nachweis einer elektrooptischen Wirkung, allerdings zunächst unter wenig durchsichtigen Umständen und daher in einer nur unvollkommen deutbaren Weise.

[1]) J. KERR, Phil. Mag. (4) 50. 337. 1875.

KERR benutzte eine Glasplatte von $^3/_4 \times 2 \times 6$ engl. Zoll Kantenlänge, in die von den kleinen Endflächen aus parallel den langen Kanten zentral zwei Löcher gebohrt waren, so daß zwischen ihnen in der Mitte der Platte noch etwa $^1/_4''$ Glas stehen blieb. In die Bohrungen waren bis auf den Grund dicke Kupferdrähte eingeschoben und eingekittet. Die Oberfläche des Glasstückes war bis auf zwei kreisrunde Felder in der Mitte der großen Seitenflächen mit isolierendem Lack überzogen. Die Kupferdrähte waren mit den Polen eines RUHMKORFFschen Funkeninduktors von etwa 7″ Schlagweite verbunden und ihnen eine Funkenstrecke von ca. $5^1/_2''$ Länge parallel geschaltet.

Licht von einer Lampe durchsetzte die Glasplatte an den unbedeckten Stellen normal; ein Polarisator vor, ein Analysator hinter der Platte wurden in gekreuzte Stellung gebracht, der Regel nach so, daß ihre Ebenen um $\pm 45^0$ gegen die Richtung der Drähte geneigt waren. Wenn die Glasplatte eine geringe natürliche Doppelbrechung besaß, so wurde dieselbe durch geeignete Aufstellung eines Stückes des gleichen Materials kompensiert.

Wurde nunmehr der Induktor in Gang gesetzt, so trat allmählich eine Aufhellung des Gesichtsfeldes zwischen den Elektroden ein, die nach etwa 30″ ihr Maximum erreichte und nach Unterbrechung der elektrischen Einwirkung allmählich verschwand. Sie erwies sich als auf einer Doppelbrechung beruhend, nicht etwa durch eine Drehung der Polarisationsebene bewirkt, die ja schon durch die Symmetrie des ganzen Vorganges ausgeschlossen ist.

Um den Sinn dieser Doppelbrechung festzustellen, benutzte KERR die durch Beobachtungen von BREWSTER erwiesene Tatsache, daß ein Streifen aus gewöhnlichem Spiegelglas beim Biegen in den beiderseitig der neutralen Schicht liegenden Hälften entgegengesetzt doppelbrechend wird. Und zwar verhält sich der gedehnte Teil wie ein positiver, der komprimierte wie ein negativer optisch einachsiger Kristall mit der Achse parallel der Stabachse, insofern in dem ersteren die parallel, in dem letzteren die normal zur Achse polarisierten Wellen die größere Geschwindigkeit besitzen.

Indem nun KERR einen etwas gebogenen Glasstreifen (einen Glaskompensator) vor dem beschriebenen Präparat in den Strahlengang zwischen den Polarisatoren einschaltete, vermochte er festzustellen, welche Art der Doppelbrechung die elektrooptische Wirkung zu kompensieren, d. h. die Aufhellung aufzuheben vermochte. Es erwies sich dabei im Glas der normal zu den Kraftlinien polarisierte Strahl gegen den parallel polarisierten beschleunigt. Eine solche elektrische Doppelbrechung bezeichnete KERR als negativ, weil sie ebenso stattfindet, wie bei einem optisch einachsigen Kristall des sogenannten negativen Typus, dessen Achse in die Kraftlinien fällt. Gleiches Verhalten zeigte nach obigem das Glas, wenn es parallel den Kraftlinien komprimiert wurde. Die Doppelbrechung änderte sich nicht bei Umkehrung des elektrischen Feldes und wuchs mit demselben, d. h. mit der Schlagweite in der Funkenstrecke.

Bei Bernstein (Resin) fand KERR einen analogen Effekt von entgegengesetztem Vorzeichen; bei Quarz, wo die Beobachtungsrichtung mit der optischen Achse zusammenfiel, und die natürliche Drehung der Polarisationsebene in der Platte durch eine vorgesetzte zweite Platte mit entgegengesetzter Rotationsrichtung kompensiert wurde, erwies sich der Effekt als von gleichem Charakter wie bei Glas, aber erheblich schwächer.

Nach dem oben Gesagten ist der beschriebene, von KERR gefundene Effekt von sehr zusammengesetztem Charakter. Unzweifelhaft spielt bei ihm — wie die Langsamkeit der Entwickelung der Erscheinung erweist — neben der Elektrostriktion auch noch eine Temperaturänderung infolge spurenweiser elektrischer Leitfähigkeit eine Rolle; ob eine direkte elektrooptische Wirkung dabei merklichen Anteil hat, welches Vorzeichen und welche Größe sie besitzt, ist vorläufig in keiner Weise zu entscheiden.

Der Grund, warum Kerr Erfolg hatte, wo seine Vorgänger keine Effekte fanden, wird hauptsächlich in der höher gesteigerten Feldstärke liegen, die bei seiner Anordnung erreicht werden konnte, daneben aber auch in der Inhomogenität des Feldes, die bei ihm vorlag. Quincke hatte Doppelbrechung in einer Franklinschen Tafel gesucht, bei der die große Länge des Lichtweges in der Tafel der Wahrnehmung einer Einwirkung sehr günstig gewirkt haben muß. Aber einmal war die Feldstärke nach seiner Angabe nur etwa ein Viertel von der bei Kerr auftretenden, und das bedingt, wie wir sehen werden, eine Reduktion des Effektes auf etwa ein Sechzehntel, und sodann war das Feld sehr vollständig homogen, und gleiches galt daher von der elektrischen Strömung im Glas und der durch sie bedingten Erwärmung. Ein isotroper homogen erwärmter Körper nimmt aber keine Doppelbrechung an. In der Tat betrachtet Quincke, der später[1]) nach der Kerrschen Methode (im Gegensatz zu Gordon[2]) und Mackenzie[3]), die den Effekt zweifelhaft lassen) gleichfalls positive Resultate erhielt, die Sachlage in der vorstehend geschilderten Weise. Auch Brongersma[4]) vermochte die Kerrschen Beobachtungen zu bestätigen.

Umgekehrt hat Kerr[5]) sehr viel später die Quinckesche Methode der Franklinschen Tafel mit positivem Erfolg zur Anwendung gebracht und dabei eine schwache, aber deutliche Doppelbrechung konstatiert. Es geschah dies, nachdem er bereits durch sogleich zu besprechende Beobachtungen an Flüssigkeiten einen im Sinne von p. 289 direkten elektrooptischen Effekt sichergestellt hatte; Kerr suchte demgemäß die Beobachtungen an der Franklintafel, die mit einem konstanten Feld angestellt wurden, gleichfalls zu einem Nachweis für die Existenz des direkten Effektes auszugestalten.

Bei der Franklintafel kann die Elektrostriktion in Annäherung als die Wirkung eines Druckes betrachtet werden, den die elektrostatische Anziehung zwischen den beiden Belegungen bewirkt. Diese Anziehung läßt sich aber aus der Potentialdifferenz zwischen den Belegungen leicht berechnen. Ferner läßt sich die Doppelbrechung infolge eines Druckes an einem geeignet gestalteten Präparat aus dem gleichen Glas direkt beobachten, und daraus kann die Doppelbrechung in der Franklintafel berechnet werden, die als Folge des elektrischen Druckes auftreten müßte. Dieser Weg ist methodisch richtig, und da er Kerr zu einer theoretischen Doppelbrechung führte, die etwas kleiner war, als die beobachtete, so erscheint wahrscheinlich gemacht, daß bei den beschriebenen Beobachtungen neben dem indirekten ein direkter elektrooptischer Effekt auftritt. Allerdings lagen die Verhältnisse nicht ganz so klar, als daß der Schluß als zwingend erschiene; insbesondere weist die Tatsache, daß die beobachtete Doppelbrechung weder momentan mit Erregung des Feldes einsetzte, noch auch mit ihm verschwand, auf störende sekundäre Einflüsse hin.

4. Die ersten Beobachtungen an Flüssigkeiten.

Viel einfacher, als bei den festen Körpern, liegen die Verhältnisse bezüglich der elektrischen Doppelbrechung bei den Flüssigkeiten; denn da bei ihnen im Gleichgewichtszustande nur allseitig gleiche normale Drucke möglich sind, so kann eine bei Einwirkung eines elektrischen Feldes einsetzende Doppelbrechung nur ein direkter Effekt im Sinne von p. 289 sein.

Kerr[6]) hat die Untersuchung von Flüssigkeiten sogleich nach seinen ersten

[1]) G. Quincke, Wied. Ann. **10**. 536. 1880.
[2]) J. E. H. Gordon, Phil. Mag. (5) **2**. 203. 1876.
[3]) J. J. Mackenzie, Wied. Ann. **2**. 356. 1877.
[4]) H. Brongersma, Wied. Ann. **16**. 222. 1882.
[5]) J. Kerr, Phil. Mag. (5) **20**. 363. 1885.
[6]) J. Kerr, Phil. Mag. (4) **50**. 446. 1875; (5) **8**. 85 u. 229. 1879; **9**. 157. 1880; **13**. 153 u. 248. 1882.

Beobachtungen am Glas in Angriff genommen und in der Erkenntnis von ihrer überwiegenden Bedeutung längere Zeit hindurch fortgesetzt. Bei dem größten Teil der Beobachtungen handelte es sich nur um die Konstatierung des Sinnes der Wirkung; einige (insbesondere spätere) dienten aber auch zur Ableitung quantitativer Beziehungen.

Bei den ersteren Beobachtungen wurde das Feld durch zwei abgerundete Elektroden hervorgerufen, die einander in der Flüssigkeit bis auf einen kleinen Abstand (z. B. $^1/_8$″) genähert und mit den Konduktoren eines Funkeninduktors oder einer Elektrisiermaschine verbunden waren. Beobachtet wurde mit gekreuzten Polarisatoren, deren Ebenen meist um $\pm 45^0$ gegen die axial zwischen den Elektroden verlaufenden Kraftlinien geneigt waren. Die Doppelbrechung trat bei Erregung des Feldes merklich momentan auf und verschwand bei seiner Aufhebung ebenso. Der Sinn der Doppelbrechung wurde mit Hilfe eines Glaskompensators (s. p. 291) bestimmt.

Die zuerst von KERR untersuchte Substanz, Schwefelkohlenstoff, erwies sich im Felde positiv doppelbrechend, d. h., der parallel den Kraftlinien polarisierte Strahl erhielt die größere Geschwindigkeit. Die weiteren Beobachtungen zeigten, daß keineswegs alle Flüssigkeiten sich so verhalten, und ergaben zugleich einen bemerkenswerten Zusammenhang zwischen dem Charakter der elektrischen Doppelbrechung und der chemischen Konstitution des bez. Körpers. Die Elemente Brom, Phosphor, Schwefel erweisen sich im flüssigen Zustande als positiv. Die Kohlenwasserstoffe C_5H_{12}, C_8H_8, C_8H_{16} verhalten sich analog, ebenso Wasser. Methylalkohol erweist sich positiv, die höheren gewöhnlichen Alkohole aber negativ in wachsender Stärke. Die entsprechenden Äther zeigen gleichsinnige, aber stärkere Wirkung wie die höheren Alkohole, auch die Sulfide verhalten sich negativ, dagegen sind die Chloride, Bromide, Jodide derselben Radikale positiv in wachsender Stärke, außerdem in derselben Reihe zunehmend mit dem Molekulargewicht. Die bez. Ester, Butirate, Valerate, Benzoate, Mercaptane, Nitrate und Nitrite verhalten sich sämtlich positiv usw.

Von Flüssigkeiten anderer Art seien erwähnt Cumol, Toluol, Benzol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, Azobenzol, Diphenylamin als positiv, Chloroform, Bromoform als negativ.

Die KERRschen Versuche an Flüssigkeiten sind von RÖNTGEN[1]) und von BRONGERSMA[2]) wiederholt worden, mit der Abwandlung, daß Fürsorge getroffen war, die Erscheinungen in größerer Entfernung von der die Elektroden verbindenden Achse zu betrachten, Da außerhalb dieser Achse die Kraftlinien des elektrischen Feldes krummlinig verlaufen, und das Feld auch an Stärke variiert, zugleich die wirkenden Lichtstrahlen nacheinander Schichten durchsetzen, die verschiedenen Einwirkungen unterliegen, so ist einleuchtend, daß sich dabei komplizierte Doppelbrechungsphänomene zeigen mußten.

Die umstehende Figur 144 reproduziert zwei von BRONGERSMA beobachtete Fälle; einer benutzt eine zylindrische und eine kugelige, der andere zwei kugelige Elektroden. Die linksstehenden Figuren setzen Polarisationsebenen voraus, die um $\pm 45^0$ gegen die Horizontale geneigt sind, die rechtsstehenden solche mit Winkeln von 0^0 und 90^0.

Prinzipielle Fragen sind durch diese Beobachtungen zunächst weder gestellt noch beantwortet worden. Da jedes Volumenelement sich in einem merklich homogenen Felde befindet, sich also analog einem einachsigen Kristall mit einer Achse parallel zu den elektrischen Kraftlinien verhalten muß, so sind die theoretischen Grundlagen für die Behandlung dieser Erscheinungen durch Beobachtungen im homogenen Felde ebenso vollständig gegeben, wie sie für die

[1]) W. C. RÖNTGEN, Wied. Ann. **10**. 77. 1880.
[2]) M. H. BRONGERSMA, Wied. Ann. **14**. 222. 1882.

Erklärung der Polarisationserscheinungen in mechanisch ungleichförmig deformierten Glaspräparaten durch die Fundamentalbeobachtungen an homogen deformierten Präparaten geliefert werden. Die Ableitung des wahrgenommenen Phänomens ist in beiden Fällen eine rein mathematische Aufgabe.

Eine physikalische Frage bietet sich allerdings dahingehend, ob an der beobachteten Doppelbrechung nicht vielleicht Spannungen innerhalb der Flüssigkeit beteiligt sein können, die auf sogenannter innerer Reibung beruhen. Bei zähen Flüssigkeiten kommen zwar im Gleichgewichtszustande (ebenso, wie in idealen Flüssigkeiten) nur allseitig gleiche, normale Drucke zustande; bei Strömungen mit lokal wechselnden Geschwindigkeiten stellen sich aber ungleichförmige Spannungen ein, die denjenigen in ungleichförmig deformierten festen Körpern einigermaßen parallel gehen, — und Strömungsbewegungen innerhalb einer dem elektrischen Feld ausgesetzten Flüssigkeit können sowohl infolge ungleicher Erwärmung, als auch infolge der Konvektion suspendierter fester Teilchen recht wohl entstehen.



Figur 144.

Indessen besitzen die meisten der von KERR beobachteten Flüssigkeiten nur eine sehr geringe Zähigkeit, so daß Wirkungen der vorbeschriebenen Art von vornherein wenig wahrscheinlich sind; sodann hat RÖNTGEN bei dem von ihm benutzten Schwefelkohlenstoff direkt den Nachweis geführt, daß starke, durch Umrühren der Flüssigkeit bewirkte Strömungen keine merkliche Doppelbrechung hervorriefen. Ferner hat BRONGERSMA die auf Wärmeentwickelung und auf Konvektion beruhenden Strömungen dadurch aufgehoben, daß er als Elektroden mit Quecksilber gefüllte Glaskugeln anwandte (bei denen also sowohl elektrische Leitung, als auch die Abgabe von Ladungen an suspendierte feste Teilchen ausgeschlossen war), und hat bei dieser Anordnung merklich dieselben Erscheinungen beobachtet, wie bei Metallkugeln. Ein Einfluß von Spannungen, die auf innerer Reibung beruhen, erscheint hierdurch widerlegt.

Eine beiläufige Beobachtung, die RÖNTGEN bei der Untersuchung des Einflusses einer Strömung der Flüssigkeit auf die Doppelbrechungserscheinungen

machte, mag aber erwähnt werden. Ging ein Strom von Schwefelkohlenstoff zwischen den beiden Elektroden hindurch, so erlitt der dunkle Streifen, der sich in der Achse des Feldes nach den in obiger Zusammenstellung rechts stehenden Figuren zeigt, eine kleine (transversale) Ablenkung im Sinn der Strömung. Der Effekt scheint anzudeuten, daß die Flüssigkeitsteilchen einer Änderung der Feldwirkung nicht augenblicklich folgen, also in die Achse des Feldes noch in einem Zustande eintreten, der eigentlich einer zurückliegenden Stelle entspricht.

Eine dem Sinne nach dieser Auffassung entsprechende Wirkung ist in der Tat durch später zu besprechende Messungen direkt gesucht worden; indessen ist jene Wirkung, wenn überhaupt merklich, doch sicher viel zu klein, als daß sie den von Röntgen beobachteten Effekt erklären könnte.

5. Das quantitative Gesetz der elektrooptischen Wirkung.

Eine Untersuchung des quantitativen Gesetzes, dem die elektrische Doppelbrechung folgt, ist zuerst von Kerr[1]), dann von Quincke[2]) vorgenommen worden. Die Erreichung dieses Zieles erforderte homogene elektrische Felder von ausmeßbarer Stärke und Lichtwege, die völlig, oder wenigstens im überwiegenden Teile, in diesen homogenen Feldern verliefen.

Die bez. Beobachtungen wurden an Schwefelkohlenstoff vorgenommen, die Felder durch streifenförmige, einander parallele Kondensatorplatten hervorgebracht und entweder mit Hilfe eines Funkenmikrometers durch die Entladungsschlagweite oder aber elektrometrisch bestimmt. Zur Messung der relativen Verzögerung Δ zwischen den parallel und normal zum Felde polarisierten Schwingungen diente Kerr anfangs ein Glas-, später — wie auch Quincke — ein Babinetkompensator.

Das von Kerr aufgefundene und von Quincke bestätigte Gesetz geht dahin, daß die Verzögerung Δ dem Quadrat der an den Kondensator angelegten Potentialdifferenz V direkt, demjenigen des Abstandes A der Kondensatorplatten indirekt, außerdem dem im homogenen Felde innerhalb des Körpers zurückgelegten Wege l direkt proportional ist, d. h., daß gilt

$$\Delta = B\,l\left(\frac{V}{A}\right)^2 \quad , \tag{1}$$

worin B eine der Substanz und der Farbe individuelle Konstante darstellt. Da der Quotient aus Potentialdifferenz und Abstand die wirkende Feldstärke E bestimmt, so kann man das empirische Gesetz auch schreiben:

$$\Delta = B\,l\,E^2 \quad . \tag{2}$$

Drückt man E in absoluten Einheiten, l in cm, Δ in Wellenlängen aus, so heißt B die Kerrsche Konstante.

Da die Verzögerung Δ auf der Differenz zwischen den Geschwindigkeiten der als ordentliche und der als außerordentliche zu bezeichnenden Wellen beruht, so kann man bei Einführung der bez. Geschwindigkeiten ω_o und ω_e und der Brechungsindices n_o und n_e schreiben:

$$\Delta = \frac{c\,l}{\lambda}\left(\frac{1}{\omega_e} - \frac{1}{\omega_o}\right) = \frac{l}{\lambda}(n_e - n_o) \quad , \tag{3}$$

wobei λ die Wellenlänge, c die Lichtgeschwindigkeit im leeren Raume darstellt. Das obige Gesetz nimmt demgemäß die Form an:

---

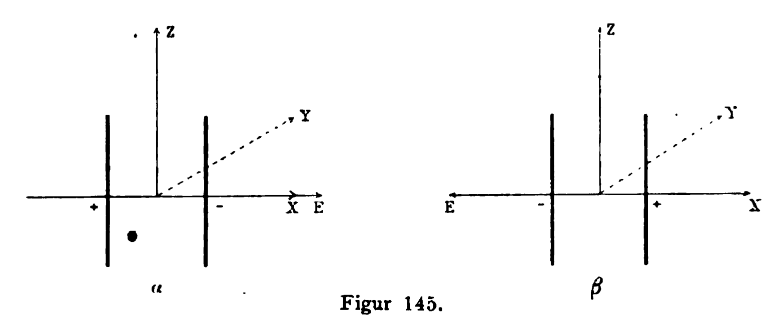
1) J. Kerr, Phil. Mag. (5) **9**. 157. 1880.
2) G. Quincke, Wied. Ann. **19**. 729; Phil. Mag. (5) **16**. 1. 1883.

$$c\left(\frac{1}{\omega_e}-\frac{1}{\omega_o}\right)=n_e-n_o=\lambda B E^2 \quad , \tag{4}$$

und das Produkt $\lambda B = (B)$ wird von manchen Autoren statt der gewöhnlichen als absolute Kerrkonstante benutzt.

Die Proportionalität der Doppelbrechung, d. h. der Verzögerung Δ mit dem Quadrat der Feldstärke, ist allgemein bestätigt worden.

Daß Δ eine gerade Funktion der Feldstärke sein muß, ergibt sich schon aus der Symmetrie des Vorganges ganz ohne Bezugnahme auf die Beobachtung. In der Tat: stellt in der folgenden Figur 145 E die Feldrichtung, Y die Beobachtungsrichtung dar, so bemerkt man, daß der Fall α, wo $E // + X$, in den Fall β, wo $E // - X$, durch Drehung um die Beobachtungsrichtung Y übergeführt wird. Bei dieser Drehung behält aber Δ (die Verzögerung zwischen den $// X$ und $// Z$ polarisierten Wellen) seine Bedeutung bei; es kann sich somit auch durch eine Umkehrung des Feldes nicht ändern. Ist somit Δ notwendig eine gerade Funktion von E, so ist dann auch die Proportionalität mit E^2 bei sehr kleinen Effekten nahezu selbstverständlich. Die Mitteilung von Elmén[1]),



Figur 145.

daß er gerade bei den schwächsten Feldstärken bedeutende Abweichungen von dieser Proportionalität gefunden habe, begegnete demgemäß sogleich starken Zweifeln, die teils auf mögliche Fehler bei der Verwendung einer neuen, von Brace angegebenen, höchst empfindlichen Kompensatorvorrichtung, teils auf mögliche störende Doppelbrechungen in den Verschlußplatten des benutzten Flüssigkeitstroges hinwiesen[2]). Tatsächlich haben spätere Kontrollbeobachtungen von Morse[3]) das Elménsche Resultat widerlegt und die Kerrsche Formel bestätigt.

6. Absolute Bestimmung der Kerrkonstanten.

Schwefelkohlenstoff ist wegen der sehr guten elektrischen Isolation, welche derselbe im reinen und staubfreien Zustande besitzt, eine Art Normal- und Vergleichsflüssigkeit für elektrooptische Effekte geworden. Eine genaue Bestimmung des absoluten Wertes der ihm entsprechenden Kerrschen Konstante hat daher besondere Bedeutung. Sie ist zuerst von Quincke[4]), dann von Lemoine[5]) durchgeführt worden unter Anwendung der oben charakterisierten Kerrschen Anordnung und namentlich von Lemoine unter möglichster Berücksichtigung aller Fehlerquellen. Der von letzterem benutzte Kondensator hatte Platten von einer Breite $L' = 5$ cm, Länge $L = 18$ cm und einem Abstand $A = 0{,}35$ cm. Da er in einem Flüssigkeitstrog von größerer Ausdehnung als L stand, so durch-

[1]) G. W. Elmén, Phys. Rev. **20**. 54; Ann. d. Phys. **16**. 350. 1905.
[2]) Siehe z. B. W. König, Ann. d. Phys. **28**. 413. 1909.
[3]) L. B. Morse, Phys. Rev. **23**. 252. 1906.
[4]) G. Quincke. Wied. Ann. **19**. 729f. 1883.
[5]) J. Lemoine, C. R. **122**. 835. 1896.

setzten die zur Beobachtung dienenden Strahlen zum Teil ein inhomogenes elektrisches Feld. Nach den Grundsätzen der Potentialtheorie läßt sich diese Inhomogenität berücksichtigen, indem man einen äquivalenten, im homogenen Feld verlaufenden Lichtweg

$$l = L + \frac{A}{\pi} - \frac{A^2}{\pi L} \ln \frac{\pi L}{A} \qquad (5)$$

einführt.

Die durch LEMOINE für λ etwa $= 680\ \mu\mu$, erhaltene Größe der Kerrkonstante ist

$$B = 3{,}70 \cdot 10^{-7},$$

QUINCKES Resultate beziehen sich auf Na-Licht, d. h. $\lambda = 589\ \mu\mu$, und enthalten anscheinend noch einen kleinen Fehler wegen Nichtberücksichtigung der obigen Korrektion; denn sie ergeben sich — soweit die starken Abweichungen einen Schluß gestatten — für längere Kondensatorplatten im allgemeinen kleiner, als für kurze, und in diesem Sinne muß offenbar die Vernachlässigung der bez. Korrektion in der Tat wirken. Bevorzugt man die mit sehr großen Werten L (46,2 und 47 cm bei A resp. $= 0{,}1615$ und 0,323 cm) erhaltenen Zahlen, so darf man für Na-Licht auf etwa

$$B = 3{,}00 \cdot 10^{-7}$$

schließen.

Eine neue absolute Bestimmung der Kerrkonstante für Schwefelkohlenstoff hat TAUERN[1]) ausgeführt. Sie benutzte die LEMOINEsche Korrektion für den Lichtweg l und wendete zwei verschiedene Methoden zur Messung der an den Kondensator angelegten Spannung an. Die erste Beobachtungsreihe bei statischer Spannungsmessung ergab für

$$\begin{aligned} \lambda &= 589\ \mu\mu & B &= 31{,}98 \cdot 10^{-8} \\ &= 578\ \mu\mu & &= 32{,}99 \cdot 10^{-8} \\ &= 546\ \mu\mu & &= 36{,}82 \cdot 10^{-8}; \end{aligned}$$

die zweite, bei Messung der Spannung mit Hilfe des Stromes in einem parallel geschalteten Widerstande von 10^6 Ohm, lieferte für

$$\lambda = 589,\ B = 30{,}42 \cdot 10^{-8},$$

welch letztere Zahl der Autor bevorzugt. Dieselbe liegt der von QUINCKE erhaltenen sehr nahe.

Andere Bestimmungen von BLACKWELL[2]) ergaben für Na-Licht $B = 35{,}7 \cdot 10^{-8}$, von HAGENOW[3]) $28{,}5 \cdot 10^{-8}$. Die Differenzen sind also noch sehr bedeutend.

7. Relative Messungen an Flüssigkeiten.

Eine Hauptschwierigkeit, welche der Bestimmung absoluter Werte der KERRschen Konstanten B entgegensteht, ist, wie schon p. 294 bemerkt, die fast bei allen Flüssigkeiten vorhandene und durch Verunreinigungen oder Suspensionen noch verstärkte Leitfähigkeit, welche, wenn die Kondensatorplatten statisch aufgeladen sind, ein schnelles Abklingen des Potentials veranlaßt, und wenn sie mit einer elektromotorischen Kraft verbunden sind, einen elektrischen Strom und da-

[1]) O. D. TAUERN, Ann. d. Phys. **32**. 1081. 1910.
[2]) H. L. BLACKWELL, Proc. Am. Ac. **41**. 645. 1906.
[3]) C. F. HAGENOW, Phys. Rev. **27**. 196. 1908.

mit eine Wärmeentwickelung in der Flüssigkeit zustande kommen läßt. Die Schwierigkeit wird verringert und unter Umständen beseitigt, wenn man mit einem Wechselfelde arbeitet. Ist, wie bei Anwendung eines bloßen Kommutators, der Charakter dieses Feldes der, daß die Zeitdauer konstanter Feldstärke groß ist gegen die Dauer der Unterbrechungen, so bedarf es zur Beobachtung — da ja die Erscheinung sich mit Umkehrung des Feldes nicht ändert — gar keiner besonderen Vorkehrungen. Bei schnellen, nahezu sinusförmigen Schwingungen ist dagegen eine direkte Beobachtung unmöglich, da während jeder Periode mit dem wechselnden Felde die verschiedensten Effekte einander folgen. Hier muß man entweder Sorge tragen, daß die Beleuchtung mit sehr kurzen Lichtblitzen geschieht, die je im Moment höchster Feldentwickelung den zu untersuchenden Körper passieren, oder man muß eine photographische Registrierung des Vorganges in jedem Zeitmoment wählen, wie das Cabannes[1]) versucht hat, — oder endlich, man muß auf absolute Messungen verzichten und sich auf vergleichende Beobachtungen beschränken.

Den letzten Ausweg, der natürlich eine Normalsubstanz als Vergleichsobjekt voraussetzt, schlägt eine schöne, von Des Coudres[2]) angegebene Methode ein. Sie benutzt die Hintereinanderschaltung von zwei Kondensatoren K und K' in gekreuzten Stellungen, deren einer die zu untersuchende, deren anderer eine Vergleichssubstanz enthält, die aber beide mit derselben Spannung V verbunden sind.

Der Ausdruck „gekreuzte Stellungen" ist dabei in dem Sinne aufzufassen, daß diejenige Schwingung, die in dem einen Kondensator sich als die schnellere fortpflanzt, in dem zweiten die geringere Geschwindigkeit erhält. Bei der Vergleichung von zwei Flüssigkeiten mit gleichsinniger elektrischer Doppelbrechung müssen also die Platten beider Kondensatoren gekreuzt stehen, bei der Vergleichung solcher mit ungleichsinniger müssen die Platten parallel orientiert sein.

Der Abstand des einen Paares von Kondensatorplatten kann in meßbarer Weise verändert werden. Licht, unter 45° gegen die Feldrichtung polarisiert, fällt ein und wird nach Durchsetzen beider Systeme durch einen Nikol ausgelöscht. Durch Veränderung des Abstandes des einen Kondensators wird bewirkt, daß diese Auslöschung auch bei Erregung der Felder erhalten bleibt. Die Bedingung hierfür ist nach (1), daß gilt

$$B\,l\,\frac{V^2}{A^2} = B'\,l'\,\frac{V^2}{A'^2}\,, \tag{6}$$

— die Potentialdifferenz V fällt also, gleichviel ob sie konstant oder beliebig veränderlich ist, heraus, und wenn l/l' und A/A' bestimmt sind, gibt diese Methode den Quotienten der beiden Kerrkonstanten B/B' — falls diejenige B' für die Vergleichsflüssigkeit bekannt ist, auch B selbst. Die Voraussetzung der Methode ist die vollkommene Gültigkeit der Proportionalität von Δ mit V^2; aber, wie p. 296 gesagt, darf diese als weitgehend gesichert betrachtet werden.

Man kann auch die Bestimmung des Quotienten der Lichtwege l und l' bis zu einem gewissen Grade vermeiden, wenn man eine zweite Beobachtung heranzieht, bei der der erste Kondensator mit einer Normalflüssigkeit, deren Konstante B_0 sei, gefüllt ist. Hier gilt nämlich

$$B_0\,l\,\frac{V^2}{A^2} = B'\,l'\,\frac{V^2}{A_0'^2}\;; \tag{7}$$

es folgt somit

$$B\,A'^2 = B_0\,A_0'^2\;. \tag{8}$$

[1]) J. Cabannes, Le Radium 7. 364. 1910.

[2]) Des Coudres, Vers. d. Ges. deutscher Naturforscher und Ärzte 1893, II., p. 67.

Allerdings ist dabei ignoriert, daß nach p. 297 der in Rechnung zu setzende Lichtweg l' nicht völlig von dem Abstand A unabhängig ist; man kann die Einrichtung aber so treffen, daß der bez. Fehler ohne Belang ist.

Diese Methode ist zuerst von W. SCHMIDT[1]) angewendet worden mit Schwefelkohlenstoff als Normal- und zwei Sorten Cumol als Vergleichssubstanzen. Es genüge, unten einige charakteristische von ihm gefundene Zahlen zusammenzustellen mit einigen Resultaten einer späteren, höchst umfassenden Untersuchung von LEISER[2]), die ausgezeichnete Hilfsmittel benutzt hat. Der Fortschritt gegenüber den Beobachtungen von SCHMIDT beruht besonders auf der Anwendung eines neuen empfindlichen Halbschattenapparates zur Sichtbarmachung äußerst kleiner Doppelbrechungen (bis ca. $3 \cdot 10^{-5}\,\lambda$). Außerdem wurden modernste Hilfsmittel zur Hervorbringung des elektrischen Wechselfeldes in den Kondensatoren benutzt, in den meisten Fällen Schwingungen in einem Kohlelichtbogen, der in einer Leuchtgasatmosphäre brannte, transformiert auf hohe Spannung. Die Schwingungszahlen hielten sich in der Umgebung von 20000.

Für die Anwendbarkeit so großer Frequenzen ist eine notwendige Voraussetzung, daß die vollständige Ausbildung der elektrischen Doppelbrechung sich innerhalb einer Zeit vollzieht, die sehr klein ist gegen 1/20000″. Wir kommen auf spezielle Untersuchungen über diese Frage weiter unten zurück.

Nachstehend finden sich einige Zahlenwerte für den Quotienten aus der Kerrkonstante B für die bez. Substanz und derjenigen B_0 für Schwefelkohlenstoff, meist bei Anwendung von rotem Licht, wie sie sich aus den Beobachtungen von SCHMIDT (S.) und LEISER (L.) ergeben haben.

		S.	L.
Benzol	$100\,\frac{B}{B_0}$	$= +\ 12{,}2$	$= +\ 12{,}05$
Anilin		$= -\ 38$	
Toluol		$= +\ 24{,}0$	$= +\ 24{,}30$
Chlorbenzol		$= +\ 363$	$= +\ 385$
Brombenzol		$= +\ 363$	$= +\ 372$
Jodbenzol		$= +\ 273$	$= +\ 288$
Wasser		$= +\ 100$	
Chloroform		$= -\ 100$	$= -\ 100{,}2$
Bromoform		$= -\ 88{,}1$	$= -\ 86{,}2$
Methylalkohol		$= +\ 30$	
Äthylalkohol		$< +\ 20$	
Propylalkohol		$= -\ 65$	$= -\ 78$
Amylalkohol		$= -\ 89$	$= -\ 98{,}4$
Äthyläther		$= -\ 20{,}1$	$= -\ 20{,}0$
Nitrobenzol		> 6000	$= +\ 10000$
Nitrotoluol			$= +\ 5400$

Die Übereinstimmung ist im allgemeinen vortrefflich und gibt die Überzeugung von der Zuverlässigkeit der Resultate.

Die vorstehende Zusammenstellung, und noch mehr die ausführliche, 150 Flüssigkeiten betreffende Liste bei LEISER zeigt eine ungemein bunte Mannigfaltigkeit an Zahlenwerten, die weit über das hinausgeht, was dieselben Körper bezüglich ihrer natürlichen optischen oder elektrischen Eigenschaften aufweisen. Es scheint, daß allgemein solche Verschiedenheiten besonders bei Effekten „zweiter Ordnung" — die bei gleichzeitiger Ausübung von zwei verschiedenen Einwirkungen auftreten — vorkommen. Der Halleffekt und die ihm verwandten

[1]) W. SCHMIDT, Gött. Diss. 1901. Ann. d. Phys. 7. 142. 1902.
[2]) R. LEISER, Habil.-Schrift in Karlsruhe. 1910.



mögen als Beispiel dafür genannt werden. Diese Verschiedenheiten lassen sich erfahrungsgemäß mit den geringeren bei Effekten erster Ordnung kaum in Beziehung setzen. So ist hier z. B. eine Beziehung zur Dielektrizitätskonstante, die bei Nitrobenzol und -toluol zugleich mit der Kerrkonstante sehr groß ist, keineswegs allgemein vorhanden.

Dagegen sind Andeutungen über den Zusammenhang der letzteren mit der Konstitution des Moleküls nicht zu verkennen; KERR selbst hat nach p. 293 auf dergleichen hingewiesen, und LEISER hat eine ganze Reihe von Einzelregeln aufgedeckt, deren Aufzählung hier aber zu weit führen würde, zumal es sich doch immer noch um Einzelheiten handelt.

Untersuchungen, den vorstehend besprochenen analog, die sich besonders auf Benzolderivate beziehen, hat LIPPMANN[1]) angestellt und in einer vorläufigen Mitteilung geschildert. Die Beobachtungen haben zu einigen einfachen Regeln über den Einfluß der Natur der Substituenten auf das Vorzeichen und auf die Größe der Kerrkonstanten geführt. Bei nur einem Substituenten ergibt sich B positiv mit abnehmender Stärke bei CN, NO_2, Cl, OH, CH_3, negativ bei NH_2. Bei zwei gleichen Substituenten ist die Wirkung um so stärker, je unsymmetrischer ihre Stellung im Molekül ist, bei zwei ungleichen ebenso, je weiter sie in obiger Reihe voneinander abstehen, usw. —

Von besonderem Interesse ist die vereinzelte Beobachtung eines mit elektrischer Doppelbrechung kombiniert auftretenden Dichroismus, der darauf beruht, daß die Schwingungen parallel und normal zur Feldrichtung verschieden stark absorbiert werden. MESLIN[2]) hat dergleichen an einer Lösung von Helianthin in Schwefelkohlenstoff aufgefunden. Allerdings muß die Deutung der Beobachtung als einigermaßen unsicher bezeichnet werden.

Nicht ganz direkt mit den hier behandelten Fragen hängen Beobachtungen von CHAUDIER[3]) zusammen, welche eine elektrische Doppelbrechung in Flüssigkeiten betreffen, innerhalb deren Pulver von Kristallen suspendiert sind, deren mittlere Brechungsindices demjenigen der Flüssigkeit möglichst nahe liegen. Die hier stattfindenden Effekte können kaum im Sinne dieser Darstellung als elektrooptisch bezeichnet werden. Sie beruhen auf der Orientierung elektrisch äolotroper Körper im elektrischen Feld und bringen nur die primär in den Kristallen vorhandene Doppelbrechung in einer eigentümlichen Weise zur Wirkung. Daß die Doppelbrechung von Dichroismus begleitet ist, erklärt sich ähnlich wie die Farben, die eine Suspension von farblosem Glaspulver in einer Flüssigkeit von nahe gleichem Brechungsindex zeigt, durch die prismatische Zerstreuung an den Grenzen Kristall-Flüssigkeit.

Diese Erscheinungen sollen hier besonders deshalb erwähnt werden, weil die benutzte Anordnung eine Art grobes Modell zu der wichtigen LANGEVINschen Theorie der elektrischen Doppelbrechung gibt, auf die im III. Abschnitt einzugehen sein wird.

8. Dispersion der elektrischen Doppelbrechung in Flüssigkeiten.

Mit der Dispersion der elektrischen Doppelbrechung hat sich bereits KERR[4]) beschäftigt. Eine Untersuchung, die sich auf Schwefelkohlenstoff bezog und Licht von der Umgebung der FRAUNHOFERschen Linien C, D, F, G benutzte, ergab ihm, daß die Doppelbrechung mit abnehmender Wellenlänge zunimmt, und zwar angenähert indirekt proportional mit der Quadratwurzel aus der Wellenlänge.

---

[1]) A. LIPPMANN, Ztschr. f. Elektrochemie **17**. 15. 1911.
[2]) G. MESLIN, C. R. **136**. 930. 1903.
[3]) J. CHAUDIER, C. R. **137**. 248. 1903; **149**. 202. 1909; Journ. de Phys. (4) **8**. 422. 1909.
[4]) J. KERR, Rep. Brit. Ass. Edinb. 1892, p. 152.

Eine ausführliche Beobachtungsreihe, zu der bedeutende Hilfsmittel zur Verfügung standen, veröffentlichte über denselben Gegenstand BLACKWELL[1]). Bei ihr ist von methodischem Interesse die Anwendung einer (allerdings nicht neuen, aber auf das bez. Problem bisher nicht angewandten) photographischen Methode.

Das durch die Schwefelkohlenstoffzelle gegangene weiße Licht wurde mit einem Spektralapparat zerlegt, vor dessen Spalt (zwischen den gekreuzten Nikols) sich ein BABINETscher Doppelkeil mit horizontal liegender Kante befand. Infolge hiervon erschien das (horizontal ausgedehnte) Spektrum von dunklen Interferenzstreifen durchzogen, von denen der dem Gangunterschied Null entsprechende genau horizontal lag und das Objekt der Beobachtung bildete. Eine Phasendifferenz zwischen den horizontalen und vertikalen Schwingungen, welche zwischen den Nikols entsteht, verschiebt dann diesen Interferenzstreifen nach oben oder unten, und zwar, wenn die Phasendifferenz selbst von der Wellenlänge abhängig ist, um einen mit der Farbe wechselnden Betrag.

Wenn die vertikalen Abstände der verschiedenen Interferenzstreifen so gering sind, daß außer dem Nullstreifen noch ein weiterer im Gesichtsfelde ist, dann gibt der Quotient aus der Verschiebung und dem Abstande an derselben Stelle des Spektrums direkt die Größe der eingeführten Phasendifferenz in Wellenlängen ausgedrückt. Ist dies nicht der Fall, und läßt sich nur der Nullstreifen beobachten, so muß man, um aus den Verschiebungen die Phasendifferenzen (oder aber, was für Untersuchung der Dispersion ausreicht, ihr Verhältnis) zu berechnen, die Dispersion der Doppelbrechung in den Quarzkeilen kennen und heranziehen.

BLACKWELL wandte diese letztere Methode an, indem er als eingeschaltete Phasendifferenz die im Schwefelkohlenstoffkondensator entstehende benutzte; er photographierte das Spektrum mit dem hindurchgehenden Interferenzstreifen einmal ohne, dann mit erregtem Felde neben einem linienreichen Vergleichsspektrum, welches die Wellenlängenskala repräsentierte, und konnte so die Dispersion der Doppelbrechung bestimmen.

Der Vorzug dieser Methode ist, daß sie die Wirkung streng derselben Feldstärke auf alle Farben fixiert und zur Bestimmung bringt, ihr Nachteil, daß sie ziemlich unempfindlich ist und, um einige Genauigkeit bei der Ausmessung der Verschiebung des diffusen Interferenzstreifens zu gewähren, eine höchst gesteigerte Doppelbrechung, d. h. einen sehr langen Lichtweg im Felde und eine große Feldstärke verlangt. BLACKWELL wendete ein Potentialgefälle von 56000 Volt/cm an.

Seine Beobachtungen bestätigten qualitativ die Angabe KERRS; quantitativ ergaben sie Abweichungen, insofern die elektrische Doppelbrechung bei großen Wellenlängen langsamer, bei kleinen schneller fällt als $1/\sqrt{\lambda}$.

Weitere Beobachtungen über die Dispersion der elektrischen Doppelbrechung sind von HAGENOW[2]) angestellt worden. Bei ihnen war der wesentliche Grundgedanke im Gegensatz zu der Untersuchung von BLACKWELL einerseits der, lieber eine empfindliche optische Methode (Bracekompensator) anzuwenden und auf die Fixierung des gleichen Zustandes im Kondensator für alle Farben zu verzichten, andererseits nicht das elektrische Feld vorzugeben und die von ihm bewirkte Doppelbrechung zu messen, sondern umgekehrt eine Doppelbrechung vorzugeben und das Feld zu messen, das zu ihrer Hervorbringung erforderlich ist.

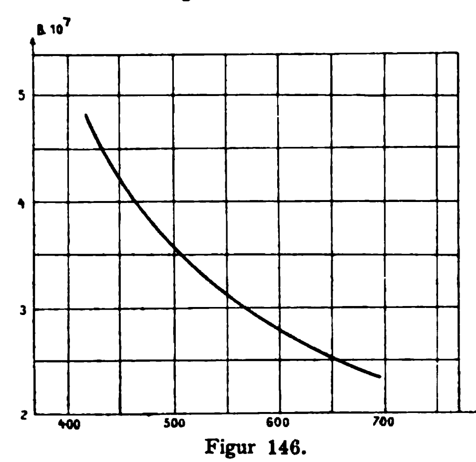
Die Resultate von HAGENOW bezüglich der Dispersion der elektrischen Doppelbrechung in Schwefelkohlenstoff stimmen übrigens sehr nahezu mit den

[1]) H. L. BLACKWELL, Proc. Am. Ac. **41**. 647. 1906.
[2]) G. F. HAGENOW, Phys. Rev. **27**. 196. 1908.

von Blackwell erhaltenen überein; Figur 146 gibt die Kurve wieder, durch welche Hagenow seine Zahlen darstellt.

Eine ähnliche Methode wie Hagenow hat Mc Comb[1]) auf Schwefelkohlenstoff, Benzol, Nitrobenzol, Nitrotoluol, Dimethylanilin und Diäthylanilin angewendet. Mc Comb gelangt durch geometrische Vergleichung der Kurven für die elektrische Doppelbrechung, resp. die Kerrkonstante B, und für den ursprünglichen Brechungsindex n zu der Beziehung

$$\frac{\partial B}{\partial \lambda} = c \frac{\partial n}{\partial \lambda} .$$



Figur 146.

Einige Zeit später hat Havelock[2]) darauf aufmerksam gemacht, daß die Hagenowschen Beobachtungen sich gut durch die Formel:

$$\frac{B \lambda n}{(n^2 - 1)^2} = \text{konst.} \qquad (9)$$

darstellen lassen. Wir kommen auf die theoretische Bedeutung dieser Beziehung in dem III. Abschnitt zurück.

Mc Comb[3]) hat dann eine systematische Vergleichung der Havelockschen Formel mit der Beobachtung an zahlreichen Flüssigkeiten vorgenommen und eine gute Übereinstimmung erhalten. Skinner[4]) verglich für einige Flüssigkeiten die Dispersion der elektrischen mit derjenigen der magnetischen Doppelbrechung.

9. Elektrische Doppelbrechung in Gasen, Dämpfen, Nebeln.

Leiser[5]) hat es vermocht, mit den von ihm nach p. 299 ausgebildeten Hilfsmitteln auch die sehr kleinen elektrischen Doppelbrechungen von Gasen und Dämpfen zu messen. Um die Wirkung zu steigern, wurden dieselben bei erhöhtem Druck untersucht, wodurch sowohl die Dichte, als auch die benutzbare elektrische Spannung gesteigert wurde.

Die Messungen ergaben, daß bei demselben Gas oder Dampf die Kerrkonstante dem Drucke sehr genau proportional ist. Für den gasförmigen Zustand kann man also von einer spezifischen oder molekularen Doppelbrechung sprechen. Dieselbe erwies sich in den wenigen geprüften Fällen von derselben Größenordnung, wie sie sich aus dem Verhalten desselben Körpers im flüssigen und im gelösten Zustande berechnet. Im gelösten Zustand, wo die Körper auch in anderer Hinsicht Gasgesetze befolgen, fand sich die Kerrkonstante gleichfalls der Konzentration, also dem Partialdrucke proportional, der spezifische Wert aber von dem Lösungsmittel abhängig.

Nachstehend ist die Tabelle der von Leiser mitgeteilten Zahlenwerte reproduziert. Der benutzte Druck p ist dabei in Millimeter Quecksilber angegeben.

Sauerstoff, Stickstoff, Stickoxyd und Kohlenoxyd ließen bei 2 Atm. Druck keine elektrische Doppelbrechung erkennen. —

[1]) H. E. Mc Comb, Phys. Rev. **27**. 336. 1908.
[2]) T. H. Havelock, Phys. Rev. **28**. 136. 1909.
[3]) Mc Comb, Phys. Rev. **29**. 525. 1909.
[4]) C. A. Skinner. Phys. Rev. **29**. 541. 1909.
[5]) R. Leiser, Berl. Ber. **13**. 903. 1911.

	p	$100\ B/B_0$	$10^4\ B/p\ B_0$
C_2H_5Cl	710	0,257	362
C_2H_5Cl	847	0,297	347
C_2H_5Cl	639	0,226	351
C_2H_5Cl	440	0,155	352
C_2H_5Cl	441	0,156	354
C_2H_5Cl	213	0,078	366
CH_3Cl	767	0,164	
CH_3Br	963	0,276	
CH_3CHO	716	0,292	
NH_3	1059	0,026	
CO_2	1766	0,015	
HCN	666	0,49	

Im Anschluß an die vorstehend geschilderten Untersuchungen sind einige Beobachtungen zu erwähnen, die über das optische Verhalten von Salmiaknebel im elektrischen Felde angestellt worden sind.

Block[1]) hat zuerst bei der Untersuchung des Einflusses, welchen Nebelteilchen auf die elektrische Leitfähigkeit von Gasen ausüben, hierher gehörige Wahrnehmungen gemacht. Er fand einerseits, daß Salmiaknebel zwischen Kondensatorplatten gegen einen dunklen Hintergrund bei Erregung des Feldes weißer und deutlicher erscheint als zuvor, andererseits, daß er zwischen gekreuzten Nikols Aufhellung bewirkt.

Zeeman und Hoogenboom[2]) haben die letztere Erscheinung genau studiert. Sie benutzten zum Nachweis und zur Messung der Doppelbrechung statt eines Babinetkompensators den dunklen Streifen, den ein gebogener Glasstab zwischen gekreuzten Nikols zeigt, und der sich bei Einschaltung einer Phasendifferenz verschiebt. Die auf diese Weise wahrnehmbare Phasendifferenz betrug $6 \cdot 10^{-5}\ \lambda$.

Die ersten Beobachtungen ergaben eine geringe elektrische Doppelbrechung ohne Anzeichen von Dichroismus, d. h., der Interferenzstreifen blieb auch bei Erregung des Feldes dunkel, wie zuvor, und es bedurfte nicht einer Drehung des Analysators, um die ursprüngliche Schwärze wiederherzustellen. Die Doppelbrechung fand sich dabei in der Kerrschen Bezeichnung (p. 291) positiv und merklich dem Quadrat der Feldstärke proportional.

Bei weiteren Beobachtungen mit ziemlich langen Lichtwegen (40 cm) im Salmiaknebel wurde auch die Erregung von Dichroismus durch das Feld festgestellt, besonders deutlich, als, um dichteren Nebel herzustellen, derselbe nicht zwischen die Kondensatorplatten *geleitet*, sondern direkt zwischen ihnen *erzeugt* wurde. Bei einer angelegten Potentialdifferenz von 8000 Volt bei 11 mm Abstand der Kondensatorplatten war eine Drehung des Analysators um 10^0 nötig, um den Interferenzstreifen wieder völlig schwarz erscheinen zu lassen. Der Sinn des Dichroísmus ging dahin, daß die (elektrischen) Schwingungen parallel der Feldrichtung die stärker absorbierten waren.

Sehr merkwürdig ist die Beobachtung, daß dichter Nebel, der längere Zeit sich selbst überlassen bleibt, seine Doppelbrechung *umkehrt*, den Sinn des Dichroismus aber *bewahrt*. Die Nebelteilchen müssen hiernach im Laufe der Zeit in eine andere Modifikation übergehen.

Es ist nicht völlig klar, inwieweit die geschilderten Erscheinungen als eigentliche elektrooptische anzusehen sind, inwieweit sie den von Chaudier untersuchten parallel gehen, und inwieweit Beugung bei ihnen maßgebend ist.

---

[1]) E. Block, C. R. **146**. 970. 1907.
[2]) P. Zeeman und C. M. Hoogenboom, Amst. Proc., Jan. und Febr. 1912.

10. Elektrische Doppelbrechung in Gläsern.

An festen isotropen Körpern sind Beobachtungen neuerdings besonders von Tauern[1]) angestellt worden. Daß die an solchen Körpern im Felde wahrnehmbaren Doppelbrechungen nur zum Teil direkte elektrooptische Wirkungen darstellen, zum andern piezooptischen Charakter besitzen, ist bereits p. 289 auseinandergesetzt. Die Untersuchung von Tauern klärt die betreffenden Verhältnisse bei einer Reihe von Glassorten ziemlich weitgehend auf und erweist, daß bei diesen Körpern der sekundäre, piezooptische Effekt durchaus von derselben Größenordnung ist, wie der gesuchte elektrooptische, dazu gelegentlich von entgegengesetztem Vorzeichen, so daß er den letzteren vermindern, ja kompensieren und selbst überkompensieren kann. Nach den Grundsätzen von p. 290 erregt in einem isotropen Körper ein homogener normaler Druck eine Doppelbrechung vom Charakter der in einachsigen Kristallen herrschenden, wobei die optische Achse in die Druckrichtung fällt. Die umfänglichen piezooptischen Beobachtungen, die besonders Pockels[2]) über verschiedenartige Gläser von Schott in Jena durchgeführt hat, ergaben, daß der Sinn der Doppelbrechung im allgemeinen negativ (wie bei Kalkspat) ist und nur bei schwerstem Flintglas positiv (wie bei Quarz) ausfällt.

Die bei einseitigem Druck P in einem Präparat von der Länge L beobachtete Phasendifferenz Δ'' zu setzen

$$\Delta'' = C L P \quad , \tag{10}$$

wobei C die piezooptische Konstante bezeichnet. Bei den zu elektrischen Versuchen benutzten Präparaten kann der im Felde entstehende Druck in Annäherung aus der Anziehung der geladenen Belegungen berechnet werden und findet sich dann, wenn A die Dicke des Präparates, ε seine Dielektrizitätskonstante bezeichnet, zu

$$P = \frac{\varepsilon V^2}{8 \pi A^2} \quad . \tag{11}$$

Ist die beobachtete Gesamtdoppelbrechung $\Delta' = L B' (V^2/A^2)$ ebenso, wie die piezooptische Δ'', negativ, dann ist der direkte elektrooptische Effekt Δ gegeben durch

$$\Delta' = \Delta - \Delta'' \quad ,$$

d. h. durch

$$\Delta' = \frac{L V^2}{A^2} \left(B - \frac{\varepsilon C}{8 \pi} \right) \quad . \tag{12}$$

Hieraus folgt schließlich

$$B = B' + \frac{\varepsilon C}{8 \pi} . \tag{13}$$

Tauern benutzte bei seinen Messungen konstante elektrische Felder, deren Größe er in einer, wohl zuerst von Röntgen angewendeten Weise konstant erhielt resp. variierte. Die Kondensatorplatten waren hierzu mit den Polen einer Elektrisiermaschine verbunden, und ihnen parallel waren zwei einander genäherte Konduktoren (z. B. Kugeln) geschaltet, deren einer eine feine, dem andern Konduktor zugewandte Spitze trug. Bei einer solchen Anordnung bleibt die Potentialdifferenz der Konduktoren resp. Kondensatorplatten bei einigermaßen regel-

[1]) O. D. Tauern, Ann. d. Phys. **32**. 1064. 1910.
[2]) Fr. Pockels, Ann. d. Phys. **7**. 745. 1902.

mäßigem Gang der Elektrisiermaschine von nahe konstanter Größe, die sich dabei durch den Abstand der Konduktoren bestimmt.

Die Größe der angewandten Potentialdifferenz bestimmte TAUERN aus der elektrischen Doppelbrechung in Schwefelkohlenstoff bei Einwirkung derselben Spannung, wobei die p. 297 erwähnte Bestimmung der Kerrkonstante für Schwefelkohlenstoff maßgebend war.

Um die Resultate zu illustrieren, sei eine von TAUERN unter Benutzung der von POCKELS bestimmten piezooptischen Konstanten C berechnete Tabelle hier reproduziert. Die erste Kolonne enthält die Fabrikationsnummern der Gläser; dieselben sind nach dem steigenden Bleigehalt geordnet, der in der zweiten Kolonne aufgeführt ist. Die übrigen Kolonnenüberschriften sind nach dem Früheren unmittelbar verständlich. (B) bezeichnet wie p. 296 $B\lambda$; die Zahlen beziehen sich auf Na-Licht ($\lambda = 589\ \mu\mu$).

Nr.	% PbO	C	ε	$\frac{\varepsilon C}{8\pi} 10^8$	$B' \cdot 10^8$	$B \cdot 10^8$	$(B)\ 10^{13}$
O 658	25	0,0639	4,7	0,121	– 0,120	0,00	0,00
O 3031	30,6	0,0500	5,3	0,107	0,186	0,293	1,75
O 5093	50,5	0,0444	6,1	0,109	0,560	0,669	3,94
O 4818	70	0,0232	9,4	0,089	0,901	0,990	5,83
S 350	80	– 0,0328	13,4	– 0,175	1,56	1,39	8,16

Es ist sehr lehrreich, daß bei der ersten Glassorte der beobachtete elektrooptische Gesamteffekt merklich vollständig sekundär ist, derart, daß der direkte elektrooptische Effekt nicht erweisbar ist, die übrigen Sorten sich aber anders verhalten.

TAUERN hat auch in einem sehr kleinen Spektralbereich ($\lambda = 589$—$546\ \mu\mu$) die Abhängigkeit der elektrooptischen Konstanten von der Farbe untersucht. Er findet B' mit wachsender Wellenlänge abnehmend, und da nach POCKELS die piezooptische Konstante C der Gläser nur wenig mit der Farbe variiert, so ist dasselbe für die KERRsche Konstante festgestellt.

11. Beobachtungen über absolute Geschwindigkeitsänderungen im elektrischen Felde.

Die Beobachtungen über elektrische Doppelbrechung, von denen bisher ausschließlich berichtet ist, geben zwar einen Einblick in die Wirkung des elektrischen Feldes, aber keinen vollständigen Überblick. Die Doppelbrechung ist ja die Resultante zweier elementaren Vorgänge, nämlich der Änderungen von Geschwindigkeit resp. Brechungsindex der parallel und der normal zum Felde polarisierten Wellen, auf welche von ihr aus zurückzuschließen nicht möglich ist. Darauf beruht die theoretische Wichtigkeit der Untersuchung der absoluten Verzögerungen, welche diese beiden Wellen einzeln im Felde erfahren.

Beobachtungen in dieser Richtung begegnen noch größeren Schwierigkeiten, als solche über Doppelbrechung, weil gelegentlich Fehlerquellen, welche die Doppelbrechung nicht beeinflussen, sehr starke Wirkungen auf die absoluten Verzögerungen ausüben. Sind z. B. Flüssigkeiten die untersuchten Körper, so sind Temperaturänderungen ohne Wirkung auf die Doppelbrechung; sie verändern aber sehr stark die absoluten Verzögerungen. In der Tat sind die ersten Beobachtungen über letztere Größen auch recht unsicher ausgefallen. Daß sie übrigens jederzeit direkt nur die Superposition von direkter elektrooptischer und piezooptischer Wirkung liefern, und daß für eine exakte theoretische Verwertung der Resultate eine rechnerische Sonderung der beiden Effekte nötig ist, mag nochmals in Erinnerung gebracht werden.

Die Beobachtungen über absolute Verzögerungen sind durchweg mit dem JAMINschen Interferentialrefraktor angestellt — einem Instrument, das zwei in paralleler Richtung durch die Flüssigkeitszelle gehende Strahlen zur Interferenz bringt, wobei der eine zwischen den Platten des Kondensators, d. h. in dem zu erregenden Felde, der andere außerhalb des Feldes verläuft. Bei geeigneter Justierung des Instruments liefern die beiden Strahlen Interferenzstreifen, die sich verschieben, wenn eine Verzögerung zwischen den Strahlen Platz greift. Der Bruchteil eines Streifens, um den das Bild rückt, ist identisch mit der in Wellenlängen ausgedrückten Verzögerung. Die Beobachtungsmethode eignet sich am besten zur Untersuchung der parallel dem Felde polarisierten Schwingungskomponente; die Verzögerung der normal polarisierten (und im JAMINschen Apparat stark geschwächten) kann man aus dem für erstere erhaltenen Resultat bei Kombination mit dem bekannten Betrag der elektrischen Doppelbrechung ableiten; doch läßt sie sich durch einfache Kunstgriffe auch direkt finden.

Die ersten Beobachtungen über absolute Verzögerungen, welche von QUINCKE[1]) angestellt worden sind, führten zu keinen deutlichen Ergebnissen. Spätere Messungen von KERR[2]) litten zwar auch unter Störungen, ließen aber durch Vergleichung der Streifenstellungen unmittelbar vor und unmittelbar nach Unterbrechung des Feldes einen einigermaßen sicheren Schluß zu. KERR fand übereinstimmend bei Schwefelkohlenstoff, Paraffinöl, Kolgaöl und Seehundstran, daß die parallel zum Felde polarisierte Schwingungskomponente durch das Feld keine merkliche Verzögerung erleidet, somit die Doppelbrechung allein durch die Wirkung auf die normal polarisierte bedingt wird.

Vollkommen andere Resultate ergaben neuere Beobachtungen von AECKERLEIN[3]), die eine von MANDELSTAMM angegebene Methode benutzten. Bei dieser, welche im übrigen die QUINCKEsche Anordnung zugrunde legte, wurde mit schnellen elektrischen Schwingungen zwischen den Kondensatorplatten ein Wechselfeld erzeugt, in welchem Leitungsströme sich nicht merklich ausbildeten, und es wurde mit Hilfe einer intermittierenden Strahlungsquelle die Doppelbrechung möglichst zu den Zeitpunkten beobachtet, wo das Wechselfeld die größte absolute Stärke besaß.

Um letzteres zu erreichen, wurde als Lichtquelle ein Funke benutzt, der selbst durch die elektrischen Schwingungen ausgelöst wurde. Es war Sorge getragen, daß derselbe stark gedämpft war, also nur eine sehr kurze Dauer besaß; auf diese Weise traf das von ihm ausgehende Licht das Medium zwischen den Kondensatorplatten immer in merklich derselben Phase der Schwingungen des Feldes; die durch den Interferentialrefraktor erzeugten Interferenzstreifen wiesen auch, namentlich im Beginn der Beobachtungsreihen, ein regelmäßiges Verhalten auf, so daß Messungen ausführbar waren.

Die Resultate der an Nitrobenzol und an Nitrotoluol durchgeführten Beobachtungen ergaben, daß die senkrecht zu den Kraftlinien des Feldes polarisierten Schwingungen verzögert, die ihnen parallel polarisierten um etwa den halben Betrag beschleunigt waren.

Dieses Ergebnis hat wegen einer später zu besprechenden speziellen Theorie der elektrooptischen Effekte, welche in ihren Folgerungen hiermit übereinstimmt, eine besondere Wichtigkeit. Dabei ist allerdings erneut zu bemerken, daß jene Theorie sich auf den reinen oder direkten elektrooptischen Effekt bezieht, und die Beobachtung den piezooptischen mit begreift. Wenn die Theorie richtig ist, und die KERRschen Beobachtungen Glauben verdienen, so muß bei den Flüssigkeiten, auf die jene sich beziehen, die piezooptische Wirkung ganz

[1]) G. QUINCKE, Wied. Ann. **19**. 733. 1883.
[2]) J. KERR, Phil. Mag. (3) **37**. 380; **38**. 144. 1894.
[3]) G. AECKERLEIN, Phys. Ztschr. **7**. 594. 1906.

von der Größenordnung sein, wie die rein elektrooptische, da sie ausreicht, um den Charakter des Vorganges völlig zu verändern. Es wäre also die AECKERLEINsche Beobachtung nur dann ganz entscheidend, wenn bei den von ihm untersuchten Körpern und benutzten Methoden die piezooptische Wirkung klein gewesen wäre gegen die elektrooptische. Nach Rechnungen von ENDERLE[1]) werden aber die ersteren in statischen Feldern von ganz der gleichen Größenordnung wie die letzteren, und die von AECKERLEIN benutzten Wechselfelder können, da es sich um einen quadratischen Effekt handelt, nur im Sinne einer Minderung, nicht einer Elimination des piezooptischen Effektes gewirkt haben.

Beobachtungen über absolute Änderungen von Geschwindigkeiten durch die Feldwirkungen in festen Körpern liegen noch nicht vor; sie würden — vorausgesetzt, daß es dabei wirklich gelänge, den direkten von dem indirekten elektrooptischen Effekt zu sondern — große theoretische Bedeutung haben.

12. Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Ausbildung und des Verschwindens der elektrischen Doppelbrechung.

Für jede spezielle Theorie der elektrooptischen Effekte ist die Kenntnis der Geschwindigkeit, mit welcher dieselben bei Erregung des Feldes sich bilden, bei dessen Aufhebung abklingen, von wesentlicher Bedeutung. Ein streng molekularer Vorgang insbesondere wird offenbar mit sehr geringer Verzögerung allen Veränderungen des Feldes folgen.

Die erste bezügliche Untersuchung hat BLONDLOT[2]) angestellt; die Idee derselben war, durch dieselbe oszillierende Flaschenentladung gleichzeitig eine magnetische Drehung der Polarisationsebene und eine elektrische Doppelbrechung hervorzubringen und deren Phasendifferenz zu beobachten. Dazu wurde durch die Entladung zugleich ein Kondensator alternierend aufgeladen und ein Wechselstrom durch eine Drahtrolle geschickt. Sowohl zwischen den Kondensatorplatten, als innerhalb der Rolle verlief je ein lineär polarisierter Lichtstrahl in Schwefelkohlenstoff und wurde beim Austritt von einem Nikol aufgenommen, der vor Erregung des Feldes Auslöschung gab. Während der Flaschenentladungen traten dann periodische Aufhellungen auf, die mit einem rotierenden Spiegel beobachtet wurden. Da die elektrische Doppelbrechung auf die Feldstärke zwischen den Kondensatorplatten, die magnetische Drehung auf die Stromstärke der Entladung reagiert, so müßten bei momentaner Ausbildung beider Erscheinungen die Maxima beider um $^1/_4$ Periode gegeneinander verschoben sein, die Maxima der einen auf die Nullstellen der andern fallen.

BLONDLOT fand, daß bei einer Schwingungszahl 20000 die Beobachtung merklich genau dieses Verhalten zeigte, und unter der anderweit[3]) plausibel gemachten Annahme, daß der magnetooptische Vorgang ohne merkliche Verzögerung den Schwingungen des Stromes folge, zog er die Schlußfolgerung, daß der elektrooptische Effekt jedenfalls um weniger als 1/40000″ gegen das Feld verzögert wird.

Dies Resultat stellt nun allerdings gegenüber der Wahrscheinlichkeit eines rein molekularen Vorganges noch eine sehr hohe obere Grenze dar. Nachfolgende Beobachtungen von DES COUDRES[4]), daß auch bei einem Wechselfelde von der Schwingungszahl $2 \cdot 10^7$ die Doppelbrechung in Chloroform merklich ist, drückten diese Grenze auch nicht herab, da die elektrische Doppelbrechung in isotropen Körpern eine gerade Funktion der Feldstärke ist, also gleichviel, ob mit oder ohne Verzögerung eintretend, in einem Wechselfelde einen endlichen Mittelwert

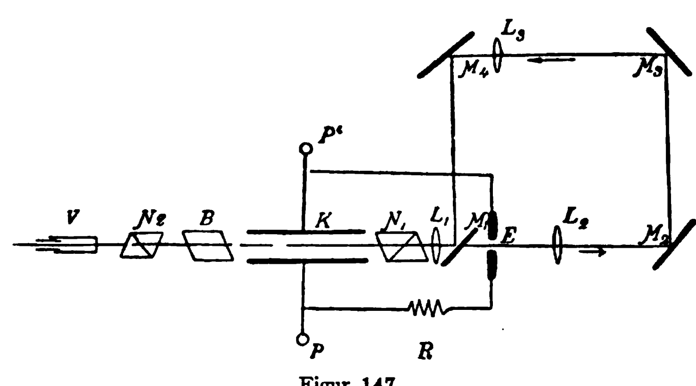
[1]) A. ENDERLE, Diss., Freiburg 1912.
[2]) R. BLONDLOT, Journ. d. Phys. (2) 7. 91. 1888.
[3]) E. BICHAT u. R. BLONDLOT, Journ. d. Phys. (2) 1. 364. 1881.
[4]) TH. DES COUDRES, Verh. Deutsch. Naturf. u. Ärzte II. (1), p. 69, 1894.

liefern muß. (Analoge Untersuchungen bei azentrischen Kristallen, wo, wie wir sehen werden, Doppelbrechungen eintreten, die mit dem Sinne des Feldes wechseln, würden eher eine Entscheidung zu geben vermögen.)

Einen bemerkenswerten Fortschritt bezeichnet dagegen eine interessante Untersuchung von Abraham und Lemoine[1]) über die Zeitdauer, welche das Verschwinden der elektrischen Doppelbrechung nach Aufhebung des Feldes erfordert, die neue Hilfsmittel von besonderer Feinheit zur Messung heranzieht. Die Forscher benutzten zur Feststellung der in Frage kommenden kleinsten Zeiträume die Beobachtung von Längen, welche der Lichtstrahl während derselben durchsetzt.

Die Anordnung des Experiments war die folgende, in Figur 147 wiedergegebene.

Die Kondensatorplatten K in der mit Schwefelkohlenstoff gefüllten Zelle waren mit den Polen eines Hochspannungstransformators verbunden, dessen Entladungen durch eine Funkenstrecke E zugleich die Lichtquelle lieferten. Durch einen energischen, gegen die Funkenstrecke gerichteten Luftstrom wurden die Entladungen nach Möglichkeiten zu momentanen gemacht.



Figur 147.

Das Licht, welches von den Entladungen ausgeht, konnte entweder direkt durch die Linse L_1 die Zelle nebst Polarisatoren N_1, N_2 und Kalkspatplatte B durchsetzen, oder aber auf dem Umwege über die Linsen L_2, L_3 und die Spiegel M_2, M_3, M_4, M_1. Durch Verschiebungen der Spiegel M_2, M_3 nach rechts oder links (in der Figur) konnte zwischen dem Zeitpunkt der maximalen Spannung am Kondensator und demjenigen des Eintreffens des Lichtstrahls innerhalb desselben eine verschiedene (kleine) Zeit gelegt werden, die sich durch den Lichtweg über die Spiegel M_2, M_3, M_4, M_1 bestimmt.

Sind die Nikols N_1, N_2 um $\pm 45^0$ gegen die Normale auf den Kondensatorplatten geneigt, und ist der Kalkspat auf die Nikols orientiert, so sind die in letzterem wahrgenommenen beiden Bilder der Lichtquelle vor Erregung des Feldes einander gleich hell. Bei Erregung des Feldes tritt infolge der elektrischen Doppelbrechung eine Verschiedenheit dieser Intensitäten auf, die sich durch eine Drehung des Analysators N_2 kompensieren läßt.

In der Tat, wenn die in die Zelle einfallende Schwingung durch

$$P_o = F \cos T \tag{14}$$

gegeben ist, so sind die beiden austretenden parallel und normal zum Feld stattfindenden Schwingungen gegeben durch

[1]) Abraham u. Lemoine, C. R. **129**. 206. 1899; Journ. d. Phys. (3) **9**. 262. 1900.

$$\left.\begin{aligned} P_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} F \cos (T - \delta_1) \\ P_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} F \cos (T - \delta_2) \quad , \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

wobei δ_1, δ_2 die in der Zelle erlittenen Verzögerungen bezeichnen.

Aus dem Kalkspat treten aus, parallel und normal zu P_0 polarisiert,

$$\left.\begin{aligned} P &= \tfrac{1}{2} F (\cos [T - \delta_1] + \cos [T - \delta_2]) \quad , \\ Q &= \tfrac{1}{2} F (\cos [T - \delta_1] - \cos [T - \delta_2]) \quad , \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

denen Intensitäten entsprechen proportional mit

$$J_p = \tfrac{1}{4} F^2 \cos^2 \tfrac{1}{2} \varDelta, \quad J_q = \tfrac{1}{4} F^2 \sin^2 \tfrac{1}{2} \varDelta, \quad \text{wobei } \varDelta = \delta_1 - \delta_2 \quad . \quad (17)$$

Ist die Polarisationsebene A des Analysators um φ gegen Q geneigt, so sind die aus ihm austretenden Intensitäten proportional mit

$$J_p' = \tfrac{1}{4} F^2 \sin^2 \varphi \cos^2 \tfrac{1}{2} \varDelta, \quad J_q' = \tfrac{1}{4} F^2 \cos^2 \varphi \sin^2 \tfrac{1}{2} \varDelta \quad . \quad (18)$$

Wäre sowohl das Feld, und somit $\varDelta$, als auch die einfallende Lichtintensität konstant, so würde sich hieraus als Bedingung für die Gleichheit der wahrgenommenen Intensitäten ergeben

$$\operatorname{tg}^2 \varDelta = \operatorname{tg}^2 \varphi, \text{ also bei kleinen } \varDelta$$

$$| \varDelta | = | \varphi | \quad . \quad (19)$$

Variieren Feld und Intensität zeitlich, und wird nur die Gesamt- oder Mittelintensität in einem Zeitraum τ verglichen, so tritt an deren Stelle

$$\operatorname{tg}^2 \varphi = \frac{\int_0^\tau F^2 \sin^2 \tfrac{1}{2} \varDelta \, dt}{\int_0^\tau F^2 \cos^2 \tfrac{1}{2} \varDelta \, dt}$$

oder

$$\sin^2 \varphi = \frac{\int_0^\tau F^2 \sin^2 \tfrac{1}{2} \varDelta \, dt}{\int_0^\tau F^2 \, dt} \quad . \quad (20)$$

Hiernach ist bei variabler Intensität ein quantitativer Schluß von φ auf $\varDelta$ im allgemeinen nicht möglich. Jedenfalls kann aber bei einer Beleuchtungsdauer, die so kurz ist, daß während derselben das Feld, und somit $\varDelta$, nicht merklich variiert, die Beziehung $| \varDelta | = | \varphi |$ geschlossen werden; ferner gibt natürlich verschwindendes $\varDelta$ für j e d e s Gesetz von F ein verschwindendes φ.

Von Abraham und Lemoine wurde nun zunächst eine Messung von φ angestellt, wenn das Licht auf dem direkten Wege von ca. 20 cm Länge von der Funkenstrecke nach dem Kondensator gelangte. Der hier erhaltene Effekt konnte

annäherungsweise als der einer Gleichzeitigkeit von Erregung und Durchstrahlung entsprechende betrachtet werden. Hierauf wurden Umwege W von wachsendem Betrag eingeschaltet und die zugehörigen Werte φ gemessen. Es ergab sich

$$\begin{aligned} W &= 20 \text{ cm} & \varphi &= 17{,}3^0 \\ &= 80 \text{ ,,} & &= 8{,}0^0 \\ &> 400 \text{ ,,} & &= \text{unmerklich.} \end{aligned}$$

Macht man die Annahme, daß die Dauer der Lichtemission des Funkens hinreichend kurz ist, so berechnet sich hieraus und aus der bekannten Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts, daß eine Verzögerung von $60 / 3 \cdot 10^{10} = 2 \cdot 10^{-9}$ Sekunde die Doppelbrechung auf die Hälfte reduziert, und daß nach einer Zeit von rund $13 \cdot 10^{-9}$ der Effekt unmerklich geworden ist.

Diese Zahlen sind indessen keineswegs eindeutig, denn sie werden außer von der wirklichen Zeit des Verschwindens der Doppelbrechung und von der Dauer des Funkens auch noch von derjenigen Zeitdauer beeinflußt, welche das Abklingen des Feldes erfordert. Sie geben also wiederum für die Dauer des Verschwindens der Doppelbrechung nur eine obere Grenze, und es ist sehr wohl möglich, daß der wirkliche Wert viel kleiner ist.

In der Tat hat JAMES[1]) bei einer Wiederholung der vorstehenden Versuche durch eine genauere rechnerische Verfolgung des (Schwingungs-) Gesetzes, nach welchem das Feld zwischen den Kondensatorplatten abklingt, gezeigt, daß die Beobachtungen mit einer beliebig resp. unendlich kleinen Verzögerung der Doppelbrechung gegen das veränderliche Feld vereinbar sind.

Die in seinen Rechnungen immer noch enthaltene, nicht unbedenkliche Annahme, daß die Dauer des leuchtenden Funkens so klein wäre, daß sich innerhalb desselben die Feldstärke nur unmerklich ändere, hat in einer späteren Arbeit BAETGE[2]) zu vermeiden gesucht. Derselbe knüpft an die Formel (20) an, die unter Annahme sehr kleiner Δ und φ geschrieben werden kann

$$\varphi^2 = \frac{\int_0^\tau F^2 \Delta^2 dt}{4\int_0^\tau F^2 dt}.$$

Hierin sind F und Δ unbekannte Funktionen von t; $0 < t < \tau$ begrenzt die Leuchtdauer des Funkens.

Wird nun die Ankunft des Funkenlichtes (wie dies bei den bez. Beobachtungen von ABRAHAM und LEMOINE, wie auch bei denen von JAMES und BAETGE geschehen ist) gegen das variable Feld um verschiedene t' verzögert, so kommt dies darauf hinaus, daß in den Ausdruck für Δ an Stelle von t nun $t + t'$ tritt. Gegenstand der Beobachtung ist φ als Funktion von t', d. h.

$$\varphi^2(t') = \frac{\int_0^\tau F^2(t)\, \Delta^2(t + t')\, dt}{4\int_0^\tau F^2(t)\, dt}.$$

---

[1]) J. JAMES, Ann. d. Phys. **15**. 954. 1904.
[2]) E. BAETGE, Diss. Straßb. 1907.

Man erkennt hieraus, daß, wenn das Feld, und somit $\varDelta$, nach einer Exponentialkurve abklingt, dann bei wechselnden t' sich φ proportional mit $\varDelta$ findet. Da man nun aus den Daten eines Schwingungskreises dessen Schwingungsgesetze — auch die eines ev. aperiodischen Abklingens — berechnen und nach der Methode von ABRAHAM und LEMOINE auch φ als Funktion von t' beobachten kann, so ist die Möglichkeit gegeben, sich von dem unbekannten Gesetz von F, d. h. demjenigen der Intensität der Lichtquelle, freizumachen.

Dies ist der Grundgedanke der Untersuchung von BAETGE; daneben ist zu bemerken, daß bei derselben die Verzögerung t' des Lichteintreffens im Kondensator nicht, wie bei den Vorgängern, durch Einschalten verschieden langer Wege, sondern durch elektrodynamische Verzögerung des Eintritts der Funkenentladung bewirkt wurde. Auf diese technischen Fragen kann hier nicht eingegangen werden.

Die Untersuchung von BAETGE an Nitrobenzol hat (analog wie die von JAMES an Schwefelkohlenstoff) ergeben, daß die wirklichen Vorgänge mit der Annahme einer streng momentanen Wirkung des elektrischen Feldes auf die optischen Eigenschaften vereinbar sind.

II. Elektrooptische Wirkungen an Kristallen.

13. Allgemeines über Symmetrieverhältnisse.

Den vorstehend beschriebenen elektrooptischen Erscheinungen an isotropen Körpern schließen sich solche in Kristallen an; und zwar kommen hier zwei fundamental verschiedene Typen in Betracht, gemäß den zwei allgemeinen Klassen, in die man alle Kristallformen ordnen kann.

Die erste Kristallklasse umfaßt diejenigen Formen, welche ein Zentrum der Symmetrie besitzen, an denen also jedem Formelement ein gleichartiges, gegenüberliegendes entspricht. Die zweite Klasse enthält diejenigen Formen, die eines Zentrums entbehren, bei denen also für alle oder für einige Formelemente das gegenüberliegende fehlt. Oktaeder und Tetraeder sind die einfachsten Repräsentanten dieser beiden Klassen, wie denn bekanntlich das Tetraeder aus dem Oktaeder dadurch abgeleitet werden kann, daß man die Flächen des Oktaeders abwechselnd zum Verschwinden bringt, wodurch dann zu je einer beibehaltenen Fläche die Gegenfläche fehlt.

Die zentrisch symmetrischen Kristalle verlangen nach ihrer Symmetrie, daß der gemeinhin allein beobachtete elektrooptische Effekt normal zur Feldrichtung eine gerade Funktion der Feldstärken sein muß; denn eine Umkehrung des Feldes E bringt dasselbe in eine der ursprünglichen völlig gleichwertige Lage zum Kristall, während die Verzögerung $\varDelta$ ihre Bedeutung bewahrt. Ersteres findet bei azentrischen Kristallen nicht statt, und somit kann hier das Gesetz von $\varDelta$ einen in E ungeraden Anteil haben, der in erster Annäherung proportional zu E erwartet werden darf. Hierdurch wird ein völlig andersartiger Vorgang signalisiert, der lebhaftes Interesse beansprucht.

Die vorstehende Symmetriebetrachtung ist unabhängig davon, ob die optische Wirkung des elektrischen Feldes eine ausschließlich direkte oder aber zum Teil indirekte, durch eine Elektrostriktion vermittelte ist. Dies weist darauf hin, daß auch die Elektrostriktion selbst in einem azentrischen Kristall einen Anteil besitzen kann, der sich mit dem Felde umkehrt.

Derartige Wirkungen sind nun nach einer Vorhersagung von LIPPMANN[1]) an solchen azentrischen Kristallen, welche piezoelektrisch erregbar sind, von den Entdeckern der letzteren Effekte, den Gebrüdern J. und P. CURIE[2])

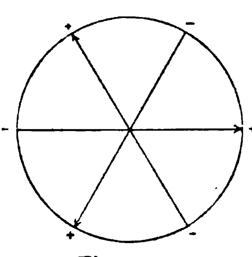
[1]) M. G. LIPPMANN, Ann. d. Chim. (5) **24.** 145. 188.
[2]) J. und P. CURIE, C. R. **93.** 1137. 1881; **95.** 914. 1882.

in der Tat nachgewiesen worden. Und in einer Zeit, wo man die elektrooptischen Wirkungen in erster Linie auf Elektrostriktion zurückführte, lag es nahe, nun auch die elektrooptische Erregung azentrischer Kristalle der Untersuchung zu unterziehen. Dies ist gleichzeitig und unabhängig durch RÖNTGEN und KUNDT geschehen.

14. Die Beobachtungen von Röntgen und Kundt.

Die Beobachtungen beider Forscher bezogen sich auf Quarz, dessen Kristallform charakterisiert ist durch das Vorhandensein von drei in einer Ebene liegenden und um 120^0 gegeneinander geneigten Symmetrieachsen, um welche, um 180^0 gedreht, die Kristallform mit sich zur Deckung gelangt. Diese drei „zweizähligen Nebenachsen", zu denen normal die „dreizählige Hauptachse" steht, haben zwei verschiedenartige Seiten, die man passend durch $\pm$ Zeichen unterscheidet. Figur 148 stellt das so entstehende Achsenschema dar.

Die Gebrüder CURIE hatten nun gefunden, daß Quarzparallelepipede, die mit zweien ihrer Kanten nach der Haupt- und einer Nebenachse orientiert waren, durch Druck und Zug parallel dieser Nebenachse entgegengesetzt elektrisch polarisiert wurden; dieser Erregung entsprach eine Elektrostriktion, insofern ein jener Nebenachse paralleles Feld eine ihr parallele Deformation hervorrief, deren Sinn sich mit dem Sinn des Feldes umkehrte.



Figur 148.

Der Zusammenhang zwischen den bez. beiden Effekten geht dahin, daß das Anbringen derselben Ladungen, welche auf den Flächen normal zur Nebenachse durch Druck erregt werden, eine Dilatation parallel dieser Nebenachse bewirkt, das Anbringen der entgegengesetzten aber eine Kompression.

RÖNTGEN[1]) wandte bei seinen ersten Beobachtungen die p. 291 beschriebene, von KERR benutzte Anordnung an, die ein zwar sehr kräftiges, aber inhomogenes Feld liefert. Aus einem Quarzkristall war ein Parallelepiped geschnitten mit zwei Kanten der Haupt- und einer Nebenachse parallel orientiert. Die Bohrungen waren parallel zur Nebenachse angebracht; die Beobachtungen wurden in der Richtung angestellt, die normal zur Haupt- und Nebenachse war; die in dieser Richtung vorhandene natürliche Doppelbrechung wurde durch Vorstellen eines zweiten Präparates von gleicher Dicke in um 90^0 bez. der Strahlrichtung verdrehter Orientierung kompensiert.

Das Feld wurde erzeugt durch Verbindung der zwei in die Bohrungen des ersten Präparates gesteckten Drähte mit den Polen einer Elektrisiermaschine und in der später anderweit benutzten, p. 304 beschriebenen Weise konstant erhalten.

Die Beobachtungen ergaben bei Erregung des Feldes eine merkliche elektrische Doppelbrechung, die sich mit der Feldrichtung umkehrte und der Regel folgte, daß die natürliche Doppelbrechung dann vergrößert wird, wenn man diejenige Seite des Präparates positiv lädt, die durch einen Druck parallel der Nebenachse negativ erregt wird, daß sie verkleinert wird, wenn die Ladung in entgegengesetzter Weise erfolgt.

Beobachtungen mit anderen gleichorientierten Quarzpräparaten mit anderen Bohrungen ergaben, daß ein Feld parallel der Hauptachse oder normal zur Haupt- und Nebenachse keine merkliche Änderung der Doppelbrechung erregt.

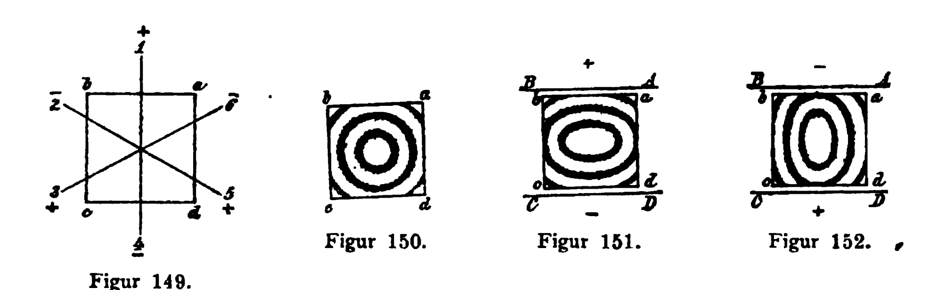
Diese letzten Beobachtungen sind natürlich zunächst nicht minder vieldeutig, als die ersten. Alle geben die Superposition direkter und indirekter

[1]) W. C. RÖNTGEN, Wied. Ann. 18. 213. 1883.

elektrooptischer Effekte, — die Wirkung der Elektrostriktion ist nicht von der unmittelbaren Feldwirkung getrennt. Dabei ist zu bemerken, daß im vorliegenden Falle ein polarer Effekt der einen, wie der andern Art nach Symmetrie nur bei Einwirkung eines Feldes parallel zur Nebenachse entstehen kann, ein zentrischer aber bei jeder Feldrichtung möglich ist und sich eventuell dem polaren superponiert.

Die beobachtete Umkehrung des Effektes bei der ersten Beobachtungsart beweist z. B. nicht, daß der zentrische Effekt überhaupt fehlt, sondern nur, daß er kleiner ist, als der polare. Dabei kann diese Kleinheit, ebenso wie auch die unmerkliche Wirkung bei den letzten Beobachtungsarten (wie p. 305 gezeigt) auf einer gegenseitigen Kompensation des direkten und des indirekten Effektes beruhen. —

Die ersten Beobachtungen von KUNDT[1]) betrafen ähnlich, wie die ihnen nahe gleichzeitige zweite Beobachtungsreihe RÖNTGENS[2]), die Änderung der Doppelbrechung im Quarz durch ein zur Hauptachse normales Feld für Richtungen, die der optischen Achse des Kristalles sehr nahe lagen. KUNDT benutzte Präparate von der oben beschriebenen Orientierung (Parallelepipede mit zwei Kanten parallel der Haupt- und einer Nebenachse), die parallel der optischen



Figur 149. Figur 150. Figur 151. Figur 152.

Achse ziemlich ausgedehnt (3 cm lang) waren und normal zu derselben quadratischen Querschnitt besaßen. Bei Beobachtung längs der Hauptachse zwischen Polarisatoren erschienen schon dem unbewaffneten Auge die bekannten Interferenzringe, die konvergentem Licht entsprechen, und die bei bestimmten Winkeln zwischen den Polarisatoren ziemlich genaue Kreisform besitzen.

Um die Beeinflussung der Doppelbrechung durch das elektrische Feld zu untersuchen, wurden zwei einander gegenüberliegende Seitenflächen des Präparates mit metallischen Belegungen versehen und letztere mit den Polen einer Elektrisiermaschine verbunden. Bei Erregung des Feldes erlitten die ursprünglich kreisförmigen Ringe Deformationen, die den nachstehenden Gesetzen folgten.

Figur 149 stellt den Querschnitt des Präparats mit den eingezeichneten Richtungen der polaren Achsen dar, derart, daß die an ihnen angebrachten Vorzeichen die Ladungen andeuten, die auf den betreffenden Seiten bei einer Kompression längs der Achse entstehen. Eine Elektrostriktion im Sinne einer Kompression entsteht nach p. 312, wenn an den bezüglichen Achsenenden die entgegengesetzten Ladungen wirken, als sie die Vorzeichen andeuten. Figur 150 stellt die im natürlichen Zustande wahrnehmbaren Interferenzringe dar.

Wurden nun an dem Präparat die Flächen ab und cd mit Belegungen AB und CD versehen und letztere entgegengesetzt geladen, so ergaben die zwei möglichen Erregungen die in Figur 151 und 152 dargestellten Verzerrungen der

[1]) A. KUNDT, Wied. Ann. 18. 228. 1883.
[2]) W. C. RÖNTGEN, l. c. p. 534.

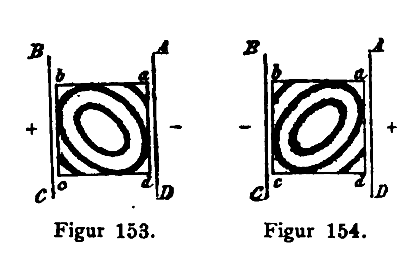


Ringe. Wurden auf *bc* und *da* Belegungen *BC* und *DA* angebracht, so ergaben sich bei gleichem Verfahren die Verzerrungen in Figur 153 und 154.

Man erkennt leicht, daß diese Veränderungen qualitativ auf reine Elektrostriktionswirkungen zurückgeführt werden können. Nach Beobachtungen von MACH und MERTEN ist bekannt, daß bei einer Kompression resp. Dilatation eines Quarzpräparates in der Richtung normal zur Achse die Interferenzringe sich in der Richtung des Druckes resp. normal zu derjenigen des Zuges linear dilatieren.

Die Fälle 151 und 152 entsprechen unmittelbar diesen einfachen Verhältnissen. Die Fälle 153 und 154 lassen sich als Superpositionen von zwei solchen Wirkungen auffassen, insofern in 153 das von links nach rechts wirkende Feld in zwei Komponenten parallel den Nebenachsen 2-5 und 3-6 in Figur 150 zerlegt werden kann, ebenso das von rechts nach links wirkende Feld in Figur 154 in zwei Komponenten nach 5-2 und 6-3. Zieht man dann die Resultate von 151 und 152 heran, so gelangt man in der Tat zu den in 153 und 154 dargestellten Wirkungen.

Es mag bemerkt werden, daß die letztere Beobachtung im Widerspruch mit den ersten Wahrnehmungen RÖNTGENs steht, die bei Einwirkung des Feldes in einer Richtung normal zur Haupt- und einer Nebenachse bei Beobachtung in der einen, wie in der anderen Richtung einen Effekt nicht geliefert haben. Die Abweichung erklärt sich durch die größere Empfindlichkeit der von KUNDT angewandten Beobachtungsmethode.



Figur 153. Figur 154.

Eine zweite Beobachtungsreihe RÖNTGENs[1]) über die elektrooptischen Effekte am Quarz fällt in ihren Resultaten mit den ein wenig früheren von KUNDT zusammen. Erwähnt werde eine etwas geänderte Anordnung des Versuches mit konvergentem Lichte. RÖNTGEN bildete das Präparat in Form eines hohlen Kreiszylinders mit der Achse parallel der optischen Achse des Kristalls und beobachtete mit Hilfe eines Lichtkegels, dessen Achse in die Zylinderachse fiel, und der demgemäß ein Ringsystem um die Achse hervorrief. Die beiden Mantelflächen des Zylinders wurden mit Belegungen versehen und diese entgegengesetzt geladen. Die verschiedenen Ringelemente des Hohlzylinders sind dann in Annäherung als Parallelepipede von verschiedener Orientierung und als je in einem radialen Feld befindlich zu betrachten. Nach den obigen Resultaten müssen dann infolge der Feldwirkung die Punkte jedes Interferenzringes auf den beiden Seiten jeder Nebenachse entgegengesetzte radiale Verschiebungen erleiden, während die Mitten zwischen zwei benachbarten Achsen sich nicht ändern. Die Ringe deformieren sich somit im Sinne gleichseitiger Dreiecke. Diese Anordnung bietet den Vorteil, die Feldwirkung in allen normal zur Hauptachse liegenden Richtungen gleichzeitig zur Geltung kommen zu lassen. Sie ist aber theoretisch sehr kompliziert, weil die einzelnen Ringelemente des Hohlzylinders sich bei ihrer Deformation gegenseitig beeinflussen.

15. Sonderung der direkten und der indirekten elektrooptischen Effekte bei Kristallen. Allgemeines.

Wie im Vorstehenden wiederholt betont, geben diese Beobachtungen für sich allein keinerlei Aufklärung darüber, ob in dem wahrgenommenen elektrooptischen Gesamteffekt ein d i r e k t e r Anteil enthalten ist. Die Sonderung des letzteren von dem piezooptischen Effekt ist eine Aufgabe, die für Kristalle noch

[1]) RÖNTGEN, Wied. Ann. **18**. 534. 1883.

erheblich schwieriger zu lösen ist, als für isotrope Körper, da bei ersteren für alle bei dem indirekten Effekt zusammenwirkenden Umstände kompliziertere Gesetze gelten, als bei letzteren. Ihre Durchführung ist einer umfänglichen Untersuchung von POCKELS[1]) gelungen, die geleitet wurde durch allgemeine theoretische Ansätze für die piezo- und elektrooptischen Effekte. Es ist, um den Plan der bez. Untersuchung zu verstehen, erforderlich, auf diese Ansätze einzugehen.

Die plausible Grundannahme, welche den Ausgangspunkt bildet, ist die, daß ein Volumenelement eines Kristalles auch unter der Wirkung sowohl eines elektrischen Feldes, wie einer mechanischen Spannung ein optisches Verhalten bewahrt, welches den allgemeinen FRESNELschen Gesetzen der Doppelbrechung entspricht. Diese Gesetze drücken sich bekanntlich aus in der Existenz dreier zueinander normalen, für das optische Verhalten maßgebenden gerichteten Größen, eines sogenannten Tensortripels T_{I}, T_{II}, T_{III}, die man passend als die Quadrate derjenigen (Haupt-) Geschwindigkeiten auffaßt, mit denen (elektrische) Schwingungen, die parallel T_{I}, T_{II}, T_{III} stattfinden, sich fortpflanzen. Da die Lichtwellen transversal schwingen, so ist derjenigen Welle, die längs der Richtung T_{I} fortschreitet, die durch T_{II} und T_{III} gemessene Geschwindigkeit zugeordnet.

Die sogenannten optischen Achsen liegen in der Ebene der größten und der kleinsten Geschwindigkeit, also in derjenigen des größten und des kleinsten T. Ist der Kristall optisch einachsig, so sind zwei der T einander gleich; die Richtung der Achse fällt dann in das ausgezeichnete T, z. B. in T_{III}, wenn $T_{I} = T_{II}$.

Für manche Zwecke ist die Betrachtung des Ellipsoids bequem, dessen Hauptachsen durch $1/\sqrt{T_{I}}, \ldots$ gegeben sind, dessen Gleichung bei Beziehung auf diese Achsen $X_0\, Y_0\, Z_0$ also lautet:

$$1 = T_{I}\, x_0^2 + T_{II}\, y_0^2 + T_{III}\, z_0^2 \quad . \tag{1}$$

Bezieht man dies Ellipsoid auf ein beliebiges Koordinatensystem XYZ, so mag seine Gleichung lauten:

$$1 = T_1 x^2 + T_2 y^2 + T_3 z^2 + 2(T_4 y z + T_5 z x + T_6 x y) \quad . \tag{2}$$

Die T_1, T_2, T_3 und T_4, T_5, T_6 können dann als die Komponenten erster und zweiter Art der T_{I}, T_{II}, T_{III} nach dem neuen System bezeichnet werden; sie bestimmen diese Tensoren nach Größe und Richtung.

Veränderungen der optischen Eigenschaften eines Kristalls bestehen nun nach dem Gesagten darin, daß sich die charakteristischen Tensoren T_{I}, T_{II}, T_{III} nach Größe und Richtung ändern, was sich in Änderungen der Größen der Komponenten $T_1, \ldots T_6$ ausdrückt. —

Nach diesem allgemeinen Exkurs gehen wir nun zu dem eigentlichen Gegenstande zurück. Die fundamentalen Gesetze, von denen auszugehen sein wird, sind einerseits diejenigen der Veränderungen der optischen Eigenschaften durch Drucke oder Spannungen, die selbst durch ein Tensortripel $(P_1, \ldots P_6)$ dargestellt werden, andererseits diejenigen für den Gesamteffekt eines elektrischen Feldes.

Bezeichnet man die Anfangswerte der Komponenten des optischen Tensortripels mit $T_1, \ldots T_6$, die durch Drucke geänderten durch $T'_1, \ldots T'_6$, dann geht der von POCKELS (im Anschluß an Untersuchungen von FR. NEUMANN über isotrope Körper) gemachte Ansatz dahin, zu schreiben:

---

[1]) FR. POCKELS, Gött. Abh. **39**. 1893.

$$\left.\begin{aligned} T'_1 &= T_1 + \alpha_{11} P_1 + \alpha_{12} P_2 \ldots + \alpha_{16} P_6 \quad , \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ T'_6 &= T_6 + \alpha_{61} P_1 + \alpha_{62} P_2 \ldots + \alpha_{66} P_6 \quad . \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Analog wird für die durch das Feld $E_0 (X_0 Y_0 Z_0)$ gegebene Gesamtwirkung gesetzt:

$$\left.\begin{aligned} T_1'' &= T_1 + \beta_{11} X_0 + \beta_{12} Y_0 + \beta_{13} Z_0 \quad , \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ T_6'' &= T_6 + \beta_{61} X_0 + \beta_{62} Y_0 + \beta_{63} Z_0 \quad . \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Die (piezo- und elektrooptischen) Parameter α_{hk} und β_{hk} lassen sich gemäß den Symmetrieverhältnissen auf die einzelnen Kristallgruppen spezialisieren.

Der Betrachtung sollen nun aber in unserem Falle speziell diejenigen Drucke $P_1, \ldots P_6$ unterzogen werden, die ihrerseits als Folge der Feldwirkung auftreten. Zwischen diesen Größen bestehen nach den allgemeinen Grundsätzen der Elektrostriktion in azentrischen Kristallen abermals lineare Beziehungen, die wir schreiben:

$$\left.\begin{aligned} P_1 &= \gamma_{11} X_0 + \gamma_{12} Y_0 + \gamma_{13} Z_0 \quad , \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ P_6 &= \gamma_{61} X_0 + \gamma_{62} Y_0 + \gamma_{63} Z_0 \quad ; \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

hierin sind wiederum die Parameter γ_{hk} (die Konstanten der Elektrostriktion) nach den Symmetrien des bez. Kristalls zu spezialisieren.

Aber die in diesen Formeln ausgedrückten Beziehungen sind kein günstiges direktes Beobachtungsobjekt; man muß daher die Zahlenwerte der Parameter γ_{hk} vielmehr auf einem Umwege gewinnen.

Die fraglichen Kristalle sind nämlich nach p. 311 piezoelektrisch erregbar, und diese Erscheinungen sind der Messung relativ leicht zugänglich. Sie gehen dahin, daß ein Drucksystem $P_1', \ldots P_6'$ in einem azentrischen Kristall Momente erregt, deren Komponenten nach den Koordinatenachsen M_1, M_2, M_3 sich linear in den Druckkomponenten darstellen, derart, daß geschrieben werden kann:

$$\left.\begin{aligned} M_1 &= \delta_{11} P_1' + \delta_{12} P_2' \ldots + \delta_{16} P_6', \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ M_3 &= \delta_{31} P_1' + \delta_{32} P_2' \ldots + \delta_{36} P_6' \quad . \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Die Parameter δ_{hk} dieses Systems (die sogenannten piezoelektrischen Moduln) die sich abermals nach den Symmetrien des untersuchten Kristalls spezialisieren, sind nun die Objekte der direkten Beobachtung. Von ihnen kann man zu den γ_{hk} gelangen, wenn die gewöhnlichen Elastizitätskonstanten des Kristalls bekannt sind, die mit ε_{hk} bezeichnet werden mögen. Es mag hierauf aber nicht speziell eingegangen werden.

Der Gang der Untersuchung von Pockels war nun der nachstehende. Es wurden für den betreffenden Kristall die piezoelektrischen Moduln δ_{hk} bestimmt und aus ihnen mit Hilfe der früher von Voigt abgeleiteten Elastizitätskonstanten ε_{hk} die Konstanten der Elektrostriktion γ_{hk} für den Kristall berechnet. Nun ließ sich mit Hilfe der Formeln (5) das Drucksystem $P_1, \ldots P_6$ bestimmen, das einem gegebenen Felde entsprach.

Ferner waren die piezooptischen Konstanten α_{hk} des Kristalls zu messen. Das Einsetzen der Ausdrücke (5) in (3) führte dann auf Beziehungen von der Form:

$$\left.\begin{array}{l} T_1' = T_1 + \zeta_{11} X_0 + \zeta_{12} Y_0 + \zeta_{13} Z_0 \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots , \end{array}\right\} \quad (7)$$

in denen nun die ζ_{hk} den indirekten, nämlich den durch Elektrostriktion vermittelten elektrooptischen Effekt messen und aus den vorigen Beobachtungen berechnet werden können.

Endlich ist der elektrooptische Gesamteffekt zu messen und daraus das System der Parameter β_{hk} zu bestimmen. Die Entscheidung der Frage, ob ein direkter elektrooptischer Effekt bei azentrischen Kristallen existiert oder nicht, kommt nun einfach auf die Frage hinaus, ob die Parameter ζ_{hk} sich von den β_{hk} unterscheiden. Sind beide einander merklich gleich, so ist der ganze elektrooptische Effekt durch Elektrostriktion vermittelt, sind sie merklich verschieden, so stellen die Differenzen $\beta_{hk}-\zeta_{hk}$ die Parameter des direkten Effektes dar.

Bei der großen Zahl der zur Durchführung dieser Untersuchung nötigen Messungen verschiedenster Art wird offenbar dem Endresultat eine relativ große Unsicherheit innewohnen. Es ist daher als ein glücklicher Umstand zu bezeichnen, daß bei einigen von Pockels beobachteten Kristallen sich die Differenzen $\beta_{hk}-\zeta_{hk}$ groß genug fanden, um eine Zurückführung des Resultates auf Beobachtungsfehler auszuschließen. Es kann also das prinzipiell sehr wichtige Resultat formuliert werden, daß auch bei azentrischen Kristallen ein direkter elektrooptischer Effekt sichergestellt ist.

16. Diskussion einiger spezieller Fälle.

Ein Eingehen auf die Einzelheiten der großen Pockelsschen Untersuchung würde ein Heranziehen der kristallographischen Symmetriegesetze und der Fundamentalgesetze der Elastizität und Optik erfordern, was zu weit führen würde. Um aber doch eine Vorstellung von den eigentümlichen und verschiedenartigen Gesetzmäßigkeiten zu geben, die in diesem Gebiete der Physik auftreten, mögen die Formen mitgeteilt werden, welche die Formeln (4) und auch (7) für zwei der wichtigsten von Pockels untersuchten Kristalle annehmen.

Natriumchlorat gehört einer azentrischen Gruppe des regulären Systems an, welche charakterisiert ist durch die Existenz von drei zueinander senkrechten und einander gleichwertigen zweizähligen Symmetrieachsen, d. h. nach p. 312 Richtungen, bez. deren um 180° gedreht das Kristallpolyeder mit sich zur Deckung kommt. Zur Veranschaulichung kann ein reguläres Tetraeder dienen, wo die bez. Achsen die Mitten gegenüberliegender Kanten verbinden. Wählt man diese Achsen zu Koordinatenachsen, so lautet das System (4) für die bez. Kristallgruppe:

$$\left.\begin{array}{c} T_1'' = T_2'' = T_3'' = T, \\ T_4'' = \beta X_0, \quad T_5'' = \beta Y_0, \quad T_6'' = \beta Z_0 \quad . \end{array}\right\} \quad (8)$$

Bei fehlendem Feld sind die T_4, T_5, T_6 gleich Null; da überdies T_1, T_2, T_3 einander gleich sind, so ist der Kristall hier optisch isotrop. Die Erregung des Feldes läßt die ersten drei Komponenten ungeändert, die letzten werden je nur durch die ihnen parallele Feldkomponente beeinflußt, und zwar sämtlich im gleichen Verhältnis.

Das zur Ableitung spezieller optischer Eigenschaften dienende Konstruktionsellipsoid von p. 315 erhält nun nach (2) die Gleichung

$$1 = T(x^2 + y^2 + z^2) + 2\beta(X_0 yz + Y_0 zx + Z_0 xy) \quad . \quad (9)$$

und es gelingt leicht, in speziellen Fällen der Feldwirkung Lagen und Größen seiner Achsen zu bestimmen; z. B. ergibt sich für $X_0 = Y_0 = Z_0$, d. h. für eine

Lage des Feldes in der Mittellinie des ersten Oktanten, ein Rotationsellipsoid mit derselben Richtung als Achse. In diesem Falle ist der Kristall durch das Feld optisch einachsig geworden.

Liegt das Feld in der X-Achse, ist also $X_0 = E_0$, $Y_0 = Z_0 = 0$, so liegt die eine Hauptachse des Ellipsoides in dieser Achse, die beiden anderen halbieren die Winkel zwischen der $\pm Y$- und der $\pm Z$-Achse; das Ellipsoid ist dreiachsig, der Kristall bei dieser Einwirkung also optisch zweiachsig.

Die Beobachtungen von Pockels ergaben für Natriumchlorat eine ungemein große Differenz zwischen der beobachteten elektrooptischen Gesamtwirkung und der aus der Elektrostriktion berechneten indirekten Wirkung. Erstere ergab sich zwölfmal so groß als letztere. Es ist also bei diesem Kristall der weit überwiegende Anteil an dem elektrooptischen Effekt als ein direkter im Sinne von p. 289 erwiesen. Dies ist ein Resultat von großer theoretischer Bedeutung. —

Im Fall des Quarzes, über dessen kristallographische Symmetrie p. 312 gesprochen ist, nimmt das System (4) für ein Koordinatensystem, dessen Z-Achse in die Hauptachse, dessen X-Achse in eine Nebenachse fällt, die Gestalt an:

$$\left.\begin{array}{l} T_1'' = T_1 + \beta_1 X_0, \quad T_2'' = T_1 - \beta_1 X_0, \quad T_3'' = T_3 \quad , \\ T_4'' = \beta_2 X_0, \quad T_5'' = -\beta_2 Y_0, \quad T_6'' = -\beta_1 Y_0 \quad . \end{array}\right\} \quad (10)$$

In diesen Formeln treten zwei elektrooptische Konstanten β_1 und β_2 auf.

Ohne Einwirkung des Feldes erscheint der Kristall einachsig, insofern das Ellipsoid (2) hier durch

$$1 = T_1 (x^2 + y^2) + T_3 z^2 \quad (11)$$

gegeben wird, also ein Rotationsellipsoid ist. Bei Quarz ist $T_3 < T_1$.

Was die speziellen Gesetze der Feldwirkung angeht, so mag wenigstens einiges hier hervorgehoben werden. Die Feldkomponente parallel der Z- (Haupt-) Achse kommt in den Formeln überhaupt nicht vor; liegt die ganze Feldstärke E_0 in dieser Richtung, so ist sie also völlig wirkungslos.

Die Feldkomponenten X_0 und Y_0 treten in bedeutungsvoll verschiedener Weise auf. Liegt E_0 parallel der X-Achse, so lautet die Gleichung des Ellipsoides (2)

$$1 = (T_1 + \beta_1 E_0) x^2 + (T_1 - \beta_1 E_0) y^2 + T_3 z^2 + 2 \beta_2 E_0 y z \quad . \quad (12)$$

Das charakteristische Ellipsoid ist also dreiachsig und weicht mit seinen Hauptachsen (wegen des in β_2 multiplizierten Gliedes) in der YZ-Ebene ein wenig aus dem Koordinatenkreuz heraus. Da die optischen Achsen in der Ebene des kleinsten und des größten Tensors liegen, so befinden sie sich hier (nahe) in der XZ- oder in der YZ-Ebene, je nachdem βE_0 positiv oder negativ ist. Eine Umkehrung des Feldes bringt sie also aus der einen in die andere Ebene. Dies stimmt nach Figur 151 und 152 durchaus mit den Ergebnissen der Kundtschen Beobachtungen, die, als nur qualitativ, die kleine Ausweichung des optischen Symmetrieachsensystems nicht erkennbar machten.

Liegt E_0 parallel der Y-Achse, so erhält die Gleichung (2) die Form

$$1 = T_1 x^2 + T_1 y^2 + T_3 z^2 - 2 E_0 x (\beta_2 z + \beta_1 y) \quad . \quad (13)$$

Lassen wir zunächst das Glied mit β_2 außer Betracht, so stellt die Gleichung ein dreiachsiges Ellipsoid dar, dessen neue Hauptachse Z^0 in die Z-Achse fällt, während die beiden anderen, X^0 und Y^0, in den Halbierungslinien der Winkel zwischen der X- und der Y-Achse liegen. Legt man die X^0-Achse in den ersten Quadranten der XY-Ebene, so lautet die Gleichung des Ellipsoides

$$1 = (T_1 + \beta_1 E_0)x^{02} + (T_1 - \beta_1 E_0)y^{02} + T_3 z^{02} \quad ; \tag{14}$$

sie stimmt also mit (12) bei Beseitigung des in β_2 multiplizierten Gliedes überein. Das in (13) auftretende Glied $-2E^0\beta_2 xz$ drückt eine geringe Drehung des Ellipsoides um die Y-Achse aus. Man erkennt, daß nach Figur 151 und 152 das Vorstehende die Erklärung der bezüglichen Beobachtungen von KUNDT enthält.

Die Realität der in β_2 multiplizierten Glieder hat POCKELS bei seinen Beobachtungen erwiesen und auch den Parameter selbst der Messung unterworfen. Die Vergleichung der elektrooptischen Gesamtwirkung mit dem aus der Elektrostriktion folgenden Anteil ergab auch bei Quarz eine beträchtliche Differenz, derart, daß in dem β_1 etwa die Hälfte, in β_2 etwa ein Viertel als eine direkte Wirkung des Feldes zu betrachten ist. Trotz der Ungenauigkeit, die aus der nötigen Kombination so vieler und teilweiser schwieriger Einzelbeobachtungen folgt, wird man durch diese Resultate das Vorkommen eines direkten elektrooptischen Effektes auch bei Quarz als erwiesen betrachten dürfen.

III. Spezielle Theorien der elektrooptischen Effekte.

17. Die Grundgleichungen der Elektronentheorie der Dispersion und Absorption für isotrope Körper.

Die theoretischen Ansätze des § 15 für die elektrooptischen Wirkungen sind rein phänomenologischer Natur und verwerten neben einigen plausiblen allgemeinen Regeln nur Symmetriebetrachtungen. Man wird aber wünschen müssen, zu einem wirklichen Einblick in den Mechanismus der bez. Vorgänge zu gelangen. Dies ist das Ziel der speziellen Theorien, die für unser Gebiet aufgestellt sind.

Die Grundlage einer jeden, tiefer eindringenden Theorie der elektrooptischen Effekte müssen die allgemeinen Gleichungen der Optik bilden, die unter Einführung der Elektronenhypothese insbesondere von DRUDE[1]) entwickelt sind. Wir werden gleichfalls von denselben ausgehen und müssen uns einleitend etwas ausführlicher mit ihnen beschäftigen, zumal sie auch die Grundlage der Theorie der Magnetooptik darstellen, mit der sich ein späterer Abschnitt beschäftigen wird, und die ein an Reichtum der Probleme der Elektrooptik beträchtlich überlegenes Gebiet darstellt.

Wir betrachten zunächst isotrope Körper und bezeichnen die Elongationen eines Elektrons parallel den Koordinatenachsen mit ξ, η, ζ, seine träge Masse mit m, seine Ladung mit e und die Parameter der sogenannten quasielastischen und der Dämpfungskraft, denen das Elektron unterliegt, mit k und h. Unter der Wirkung einer elektrischen Feldstärke (E) mit den Komponenten (X), (Y), (Z) führt das Elektron dann erzwungene Bewegungen aus, welche durch die Gleichungen:

$$m\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + h\frac{\partial \xi}{\partial t} + k\xi = e(X), \quad \ldots \tag{1}$$

bestimmt werden.

Die Komponenten (X), (Y), (Z) sind in erster Linie (primär) durch die Feldstärke E in der Lichtwelle bestimmt, deren Komponenten X, Y, Z sein mögen, in zweiter Linie (sekundär) durch das Verhalten derjenigen Elektronen, welche

[1]) P. DRUDE, Optik, p. 362, Leipzig 1906. Es muß indessen bemerkt werden, daß nach neueren Untersuchungen die Einführung einer mit der Geschwindigkeit proportionalen Widerstandskraft gegen die Bewegung der Elektronen, die einen Teil der DRUDEschen Theorie bildet, in vielen Fällen nur als eine rohe Annäherung an die Wirklichkeit erscheint. In dem Gebiete der Elektrooptik, wo spezifische Wirkungen der Absorption noch kaum beobachtet sind, hat es aber keine Bedenken, diese Annäherung beizubehalten.

das betrachtete umgeben und ebenfalls der Feldwirkung X, Y, Z unterliegen. Bezüglich dieses letzteren Teils herrscht einige Unsicherheit; nur in dem speziellen Falle sehr großer Abstände zwischen den verschiedenen schwingenden Elektronen, d. h. bei sehr geringer Dichtigkeit des Mediums, kann man zuverlässig aussagen, daß die bez. sekundären Wirkungen verschwinden. Macht man für den allgemeinen Fall die Annahme, daß die Wirkung der umgebenden Elektronen derjenigen eines polarisierbaren Kontinuums gleichgesetzt werden darf, das einen kleinen kugelförmigen Hohlraum um das betrachtete Elektron enthält, und bezeichnet man die lokalen elektrischen Momente in der Umgebung der Kugel nach den Koordinatenachsen mit P, Q, R, dann gilt nach p. 173 für die Komponenten (X), (Y), (Z)

$$(X) = X + \frac{4\pi}{3} P, \ \ldots \quad , \tag{2}$$

daneben

$$P = \Sigma e \xi, \ \ldots \quad , \tag{3}$$

wobei die Summen über alle Elektronen der Volumeneinheit auszudehnen sind.

Ist nur eine Elektronenart in der Anzahl N per Volumeneinheit vorhanden, so kann gesetzt werden:

$$P = N e \xi, \ \ldots \quad ,$$

und man kann diese Glieder in (1) mit den in k multiplizierten links zusammenziehen, so daß die Form entsteht:

$$m \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + h \frac{\partial \xi}{\partial t} + \left(k - \frac{4\pi}{3} N e\right) \xi = e X, \ldots \tag{4}$$

Die Wirkung der umgebenden Elektronen läßt sich hier also als eine reine Änderung der quasielastischen Kraft auffassen. Das gleiche Verfahren läßt sich in mehr oder weniger roher Annäherung dann einführen, wenn die Betrachtungen sich auf ein Spektralgebiet beschränken, in dem alle wirksamen Elektronenarten hinreichend genau durch eine einzige ersetzt werden können; dies geht in vielen Fällen bei Medien, die im sichtbaren Spektrum merklich durchsichtig sind, für das ganze Spektrum an, ebenso für Medien mit scharfen getrennten Absorptionsstreifen in der unmittelbaren Umgebung jedes Streifens. Dies ganze Verfahren mag erwähnt werden, weil es dazu dienen kann, die gelegentlich unbequemen Endformeln der strengeren Theorie zu vereinfachen.

Mit den Grundgleichungen (1) bis (4) sind nun noch die allgemeinen MAXWELL-HERTZschen Formeln der Elektrodynamik zu verbinden, die wir unter Benutzung der Bezeichnungen A, B, C für die magnetischen Feldkomponenten, von c für die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, schreiben:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = c\left(\frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y}\right), \ \ldots \tag{5}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(X + 4\pi P) = c\left(\frac{\partial C}{\partial y} - \frac{\partial B}{\partial z}\right), \ \ldots \tag{6}$$

18. Fortpflanzung ebener Wellen.

Der uns zunächst allein interessierende Fall der Fortpflanzung einer ebenen Welle längs einer Koordinatenachse (z. B. der Z-Achse) wird erledigt durch einen komplexen Ansatz für alle Vektorkomponenten von der Form

$$e^{i\nu\left(t-\frac{z}{o}\right)} \quad ,$$

in dem ν die Schwingungsfrequenz, o die komplexe Geschwindigkeit der Welle genannt wird. Physikalische Bedeutung hat dabei nur der reelle oder nur der imaginäre Teil für sich.

Es wird dabei geschrieben:

$$\frac{1}{o} = \frac{1 - i\varkappa}{\omega} \;, \quad \frac{c}{o} = \mathfrak{n} = n(1 - i\varkappa) \tag{7}$$

und ω als reelle Geschwindigkeit, $\varkappa$ als Absorptionsindex, $\mathfrak{n}$ als komplexer, n als reeller Brechungsindex bezeichnet. In der Tat führt das Einsetzen von (7) den gemachten Ansatz zurück auf

$$e^{-\nu n \varkappa z/c}\left(\cos\nu\left[t - \frac{z}{\omega}\right] + i\sin\nu\left[t - \frac{z}{\omega}\right]\right) \quad ,$$

wodurch nun $n\varkappa$ — der Absorptionskoeffizient — als maßgebend für die Schwächung der Schwingungsamplituden beim Fortschreiten der Welle erscheint, ω sich als Fortpflanzungsgeschwindigkeit darstellt.

Das Einsetzen in die Formeln (1) ergibt dann:

$$p\,\xi = e(X) = e\left(X + \frac{4\pi}{3}P\right) \;, \;\ldots \;, \tag{8}$$

wobei

$$p = k + i h \nu - m \nu^2 \quad ;$$

falls also die Volumeneinheit N Elektronen gleicher Art enthält, kann man schreiben:

$$P\left(1 - \frac{4\pi}{3}S\right) = XS, \;\ldots \;, \tag{9}$$

wobei $\mathsf{S}\,Ne^2/p = S$ gesetzt und die Summe S über alle Elektronengattungen zu erstrecken ist.

Die Gleichungen (5) und (6) werden nunmehr zu

$$\left.\begin{aligned} A &= -\mathfrak{n}\,Y, \; B = \mathfrak{n}\,X \quad , \\ X&\left(1 + \frac{4\pi S}{1 - \frac{4}{3}\pi S}\right) = \mathfrak{n}\,B \quad , \\ Y&\left(1 + \frac{4\pi S}{1 - \frac{4}{3}\pi S}\right) = -\,\mathfrak{n}\,A \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

und ihre Kombination liefert bei Einführung einer Abkürzung $\mathfrak{m}$:

$$\mathfrak{m} = \frac{\mathfrak{n}^2 - 1}{\mathfrak{n}^2 + 2} = \frac{4\pi S}{3} = \frac{4\pi}{3}\,\mathsf{S}\,\frac{Ne^2}{p} \quad . \tag{11}$$

Diese Gleichung ist nun für die Anwendung in den reellen und den imaginären Teil zu zerlegen, die jetzt beide Bedeutung haben (da auch von dem

Ansatz für die Schwingungskomponenten sowohl der reelle als der imaginäre Teil benutzbar war). Die linke Seite ergibt:

$$\mathfrak{m} = \frac{n^4(1+\varkappa^2)^2 + n^2(1-\varkappa^2) - 2 - 6\,n^2 i\varkappa}{(n^2[1-\varkappa^2]+2)^2 + 4\,n^4\varkappa^2}\,, \tag{12}$$

also einen sehr komplizierten Ausdruck, der eine Berechnung von n und $\varkappa$ aus $\mathfrak{m}$ schwierig macht. Löst man die Gleichung (11) nach $\mathfrak{n}^2$ auf, was

$$\mathfrak{n}^2 = 1 + \frac{4\pi S}{1 - \frac{4\pi}{3} S} \tag{13}$$

liefert, so verlegt man nur die Komplikation auf den rechtsstehenden Ausdruck, wo sie wegen der Summenform der S noch lästiger ist.

Der Ausdruck für $\mathfrak{m}$ vereinfacht sich, wenn $\varkappa$ so klein ist, daß $\varkappa^2$ neben Eins vernachlässigt werden kann. Man erhält dann:

$$\mathfrak{m} = \frac{n^2-1}{n^2+2} - \frac{6\,n^2 i\varkappa}{(n^2+2)^2}\,. \tag{14}$$

Im übrigen empfiehlt sich in vielen Fällen die p. 320 eingeführte Betrachtungsweise, die in (11) statt $\mathfrak{m}$ einfach $\frac{1}{3}(\mathfrak{n}^2 - 1)$ liefert, derart, daß dann gilt:

$$\mathfrak{m} = \tfrac{1}{3}(n^2(1-\varkappa^2) - 1 - 2\,n^2 i\varkappa) \tag{15}$$

oder bei kleinem $\varkappa$

$$\mathfrak{m} = \tfrac{1}{3}(n^2 - 1 - 2\,n^2 i\varkappa)\,. \tag{16}$$

Natürlich enthält dann der Parameter k gemäß dem zu (4) Gesagten einen auf der Wirkung der umgebenden Elektronen beruhenden Anteil.

Man umfaßt alle diese Möglichkeiten, indem man setzt:

$$\mathfrak{m} = \mathfrak{m}' - i\,\mathfrak{m}''\,, \tag{17}$$

wodurch dann aus (11) folgt:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{m}' &= \frac{4\pi}{3}\,\mathrm{S}\,\frac{Ne^2(k - m\nu^2)}{(k-m\nu^2)^2 + h^2\nu^2} \\ \mathfrak{m}'' &= \frac{4\pi\nu}{3}\,\mathrm{S}\,\frac{Ne^2 h}{(k-m\nu^2)^2 + h^2\nu^2}\,. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

19. Diskussion des Gesetzes für Brechungs- und Absorptionsindex.

Nach der Bedeutung von $\mathfrak{m}''$ in (12) und (15) bestimmt die zweite Formel (18) in erster Linie die Absorption, d. h. $\varkappa$, welche mit den h verschwinden. In Bereichen, wo $h\nu$ sehr klein neben $k - m\nu^2$ ist, wird die Absorption unmerklich und kann die erste Formel (18) geschrieben werden:

$$\mathfrak{m}' = \frac{4\pi}{3}\,\mathrm{S}\,\frac{Ne^2}{k - m\nu^2}\,. \tag{19}$$

Diese Gleichung enthält das Gesetz, welches in jenen Bereichen den Brechungsindex mit der Frequenz ν resp. der Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi c}{\nu}$ verbindet,

d. h. also das Gesetz der Dispersion in durchsichtigen Spektralbereichen. Es ist nur anwendbar auf Frequenzen ν, für welche $k - m\nu^2$ groß neben $h\nu$ ist; es gilt also jedenfalls nicht in der Nähe derjenigen Frequenzen ν_0, für die eine der Differenzen $k - m\nu_0{}^2$ verschwindet, d. h. der sogenannten Eigen-Frequenzen der Elektronen

$$\nu_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad , \tag{20}$$

in deren Nähe sich die Absorptionen, d. h. im Spektrum die Absorptionsstreifen befinden.

Eine in vielen Fällen für im sichtbaren Spektralgebiet durchsichtige Medien anwendbare Annäherung geht dahin, dort die Dispersion durch nur eine Absorption im Ultravioletten auszudrücken; dann kann man nach p. 322 schreiben:

$$n^2 - 1 = 4\pi \frac{Ne^2}{k - m\nu^2} \quad . \tag{21}$$

In der Nähe eines isolierten Absorptionsstreifens kann man gleichfalls die Werte (15) resp. (16) benutzen und in den Gliedern, die sich auf andere Streifen beziehen, die h ignorieren.

Daraus ergibt sich dann:

$$\left.\begin{aligned} n^2(1 - \varkappa^2) &= n_0{}^2 + 4\pi \frac{Ne^2(k - m\nu^2)}{(k - m\nu^2)^2 + h^2\nu^2} \\ 2n^2\varkappa &= 4\pi\nu \frac{Ne^2 h}{(k - m\nu^2)^2 + h^2\nu^2} \quad , \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

wobei in $n_0{}^2$ die Anteile zusammengefaßt sind, die von den übrigen Absorptionen herrühren. In allen Fällen nichtmetallischer Absorption kann man hier auch noch $\varkappa^2$ neben Eins vernachlässigen. Der Ausdruck, der in der ersten Formel rechts neben $n_0{}^2$ steht, drückt den Anteil aus, den der betrachtete Absorptionsstreifen an n^2 hat. Ist dieser klein neben $n_0{}^2$, so kann man in Annäherung bilden:

$$\left.\begin{aligned} n &= n_0 + \frac{2\pi}{n_0} \frac{Ne^2(k - m\nu^2)}{(k - m\nu^2)^2 + h^2\nu^2} \\ n\varkappa &= \frac{2\pi\nu}{n_0} \frac{Ne^2 h}{(k - m\nu^2)^2 + h^2\nu^2} \quad , \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

wobei n_0 noch in mäßigen Bereichen als konstant behandelt werden kann.

Diese Formeln, welche Brechungs- und Absorptionskoeffizient gesondert darstellen, zeigen u. a., daß der Absorptionskoeffizient ein Maximum $n\varkappa = 2\pi Ne^2/n_0 h\nu$ nahe da erreicht, wo $k - m\nu^2$ verschwindet, d. h. nahe bei der Eigenfrequenz $\nu_0 = \sqrt{k/m}$ des Elektrons. Es entspricht dieser Elektronenart demnach ein Absorptionsstreifen. Der Brechungsindex n nimmt unterhalb dieser Eigenfrequenz ein Maximum, oberhalb derselben ein Minimum an, deren Differenz um so größer wird, je beträchtlicher der maximale Wert von $n\varkappa$ ist. Man kann demgemäß anschaulich die Absorptionen als direkte Ursache der Veränderlichkeit des Brechungsindex mit der Frequenz betrachten.

Die Verhältnisse komplizieren sich sehr, wenn mehrere Elektronenarten vorhanden sind, die teilweise übereinandergreifende Absorptionsstreifen liefern. Dann sind die Vereinfachungen von p. 322 nicht zulässig, man hat vielmehr die Formeln (12) resp. (18) zu benutzen und kann auch nicht aus den Summen in (18) ein einzelnes Glied absondern. Wir gehen auf diese Fälle hier nicht ein.

20. Erweiterung der Formeln auf Kristalle.

Bei Kristallen sind die Formeln (1) in dem Sinne zu verallgemeinern, daß die quasielastischen und die dämpfenden Kräfte den Charakter der Isotropie, der die bez. Glieder in (1) charakterisiert, verlieren. Es geschieht dies durch den Ansatz

$$m\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}+h_{11}\frac{\partial \xi}{\partial t}+h_{12}\frac{\partial \eta}{\partial t}+h_{13}\frac{\partial \zeta}{\partial t}+k_{11}\xi+k_{12}\eta+k_{13}\zeta=e(X),\ \ldots \tag{24}$$

Die Gleichungen (5) und (6) bleiben ungeändert.

Sollen die Glieder mit den h einen dämpfenden Charakter haben, die mit den k aber keine Energie absorbieren, und schreibt man die Formeln (24) kurz

$$m\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}+\Xi_1+\Xi_2=e(X),\ \ldots \tag{25}$$

so muß gelten

$$\frac{\partial H_1}{\partial \zeta'}=\frac{\partial Z_1}{\partial \eta'},\ \ldots \frac{\partial H_2}{\partial \zeta}=\frac{\partial Z_2}{\partial \eta},\ \ldots \text{ wobei } \xi'=\frac{\partial \xi}{\partial t},\ \ldots . \tag{26}$$

Hieraus ergibt sich, daß man die Ξ, H, Z mit Hilfe zweier „Potentiale" Φ_1, Φ_2 darstellen kann nach dem Schema

$$\Xi_1=\frac{\partial \Phi_1}{\partial \xi'},\ \ldots;\ \Xi_2=\frac{\partial \Phi_2}{\partial \xi},\ \ldots, \tag{27}$$

resp. daß

$$h_{ij}=h_{ji},\ k_{ij}=k_{ji}\ . \tag{28}$$

Bei Kristallen rhombischer Symmetrie gibt das System (24), wenn die Kristallachsen zu Koordinatenachsen gewählt werden, relativ einfach

$$\left.\begin{aligned}
m\frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2}+h_1\frac{\partial \xi}{\partial z}+k_1\xi&=e(X)\\
m\frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2}+h_2\frac{\partial \eta}{\partial z}+k_2\eta&=e(Y)\\
m\frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2}+h_3\frac{\partial \zeta}{\partial t}+k_3\zeta&=e(Z)\ ;
\end{aligned}\right\} \tag{29}$$

dazu kommt

$$(X)=X+\frac{4\pi}{3}f_1 P\ ,\quad P=\sum e\xi\ ,$$

$$(Y)=Y+\frac{4\pi}{3}f_2 Q\ ,\quad Q=\sum e\eta\ ,$$

$$(Z)=Z+\frac{4\pi}{3}f_3 R\ ,\quad R=\sum e\zeta\ ,$$

wobei f_1, f_2, f_3 Zahlenfektoren bezeichnen, die dem Umstand Ausdruck geben, daß in einem Kristall an Stelle der nach p. 320 bei isotropen Körpern eingeführten Kugel ein Ellipsoid zu setzen ist; das sind formal dieselben Ausdrücke, wie für isotrope Körper, nur mit verschiedenen Parametern in den drei Formeln. Es folgt daraus, daß für ebene Wellen, die einer der Koordinatenachsen parallel schwingen und sich längs einer der dazu normalen Achsen fortpflanzen, die Formeln (10) bis (23) mit geringen Änderungen gültig bleiben.

Die genannten Fälle der Schwingung und Fortpflanzung sind die für den Kristall charakteristischen Hauptfälle, und die bez. Formeln (18) u. f. liefern die für sie gültigen Gesetze der Hauptbrechungs- und Absorptionsindizes. Der Hauptachse X sind dabei die beiden Wellen mit den Parametern k_2, h_2 und k_3, h_3, zugeordnet usf. Die Verschiedenheit der ihnen entsprechenden n_2 und n_3 drückt die parallel der X-Achse stattfindende Doppelbrechung, die Verschiedenheit der $n_2 \varkappa_2$ und $n_3 \varkappa_3$ den in gleicher Richtung stattfindenden Dichroismus aus.

Werden die Achsen Y und Z gleichwertig, also die Parameter k_2 und k_3, h_2 und h_3 einander gleich, so entstehen die Gesetze für die Kristalle des quadratischen und des hexagonalen Systemes, bei Benutzung der X- als Hauptachse. Letzterer parallel existiert dann wegen $n_2 = n_3$, $n_2 \varkappa_2 = n_3 \varkappa_3$ nur ein Brechungsindex, nur eine Absorption: die X- ist optische Achse. Normal zu dieser Achse pflanzen sich zwei Wellen mit den resp. Parametern n_1, $n_1 \varkappa_1$ und $n_2 = n_3$ $n_2 \varkappa_2 = n_3 \varkappa_3$ fort; erstere ist die außerordentliche, letztere die ordentliche.

Sind alle drei Koordinatenachsen einander gleichwertig wie bei Kristallen des regulären Systemes, gilt also $k_1 = k_2 = k_3$, $h_1 = h_2 = h_3$, so verhält sich der Körper optisch isotrop; n und $\varkappa$ sind von der Richtung unabhängig.

21. Allgemeinste Ansätze zur Einführung der Feldwirkung.

Eine sehr einfache und allgemeine Theorie der elektrooptischen Vorgänge, die ebenso für die Gesamteffekte wie bloß für die direkten anwendbar ist, wird durch die Annahme erhalten, daß die Parameter h und k der obigen allgemeinen Formeln durch das elektrische Feld $E_0(X_0, Y_0, Z_0)$ verändert werden und daß diese Änderung sich durch eine Reihe nach steigenden Potenzen der Feldkomponenten ausdrücken läßt.[1]) Die allgemeinste Form der resultierenden Gleichungen würde dann übereinstimmend mit (24) lauten, wobei aber jetzt die h_{ij} und k_{ij} durch Potenzreihen der äußeren Feldkomponenten X_0, Y_0, Z_0 dargestellt sind. Damit die Glieder mit den k_{ij} energieerhaltende, die mit h_{ij} energieverzehrende seien, müssen dabei die Gleichungen (25) bis (28) erfüllt sein. Handelt es sich speziell um einen auf die Hauptachsen bezogenen rhombischen Kristall (dem sich einachsige Kristalle und optisch isotrope Körper als spezielle Fälle unterordnen), so besitzen dabei die h_{ii} und k_{ii} je ein konstantes Glied (nämlich das bez. h_i und k_i aus (29)), die übrigen h_{ij} und k_{ij} aber nicht.

Die Parameter der Potenzreihen spezialisieren sich nach den Symmetrien des Körpers, auf den das Feld wirkend gedacht ist, und man knüpft die bez. Betrachtungen am günstigsten an die „Potentiale" Φ_1 und Φ_2 an, deren allgemeine Ausdrücke sind

$$\left.\begin{aligned} \Phi_1 &= \tfrac{1}{2}\,(h_{11}\,\xi_1'^2 + 2h_{12}\,\xi'\eta' + \ldots)\ , \\ \Phi_2 &= \tfrac{1}{2}\,(k_{11}\,\xi^2 + 2\,k_{12}\,\xi\,\eta + \ldots)\ . \end{aligned}\right\}\quad(30)$$

Die Bemerkungen von p. 311 ergeben, daß bei ursprünglich isotropen (wie überhaupt bei allen zentrisch symmetrischen) Körpern nur gerade Potenzen der Feldkomponenten auftreten können, wobei wir uns auf die niedrigsten, nämlich die zweiten Potenzen beschränken. Die diese enthaltenden Glieder in Φ_1 und Φ_2 haben nun durchaus die Form des allgemeinen elastischen Potentiales und lassen sich nach den für dieses durchgeführten Untersuchungen leicht nach speziellen Symmetrieverhältnissen spezialisieren, insbesondere auch auf den Fall des ursprünglich isotropen Körpers. Man erhält im letzteren Falle, wenn k' und k'' zwei neue Konstanten bezeichnen

---

[1]) W. Voigt, Wied. Ann. 69. 297. 1899.

$$\left.\begin{aligned} k_{11} &= k + k' X_0^2 + k''(Y_0^2 + Z_0^2), \ \dots \\ k_{23} &= \tfrac{1}{2}(k' - k'') Y_0 Z_0, \ \dots \end{aligned}\right\} \quad (31)$$

und Analoges für die h. Mit diesen Beziehungen ist nun bereits eine vollständige Theorie der Einwirkung eines beliebig gelegenen Feldes auf einen isotropen Körper gegeben.

22. Der Kerreffekt in isotropen Körpern.

In dem Falle, daß das Feld der Z-Achse parallel liegt, ist $X_0 = Y_0 = 0$, $Z_0 = E_0$, und die Gleichungen (24) resp. (29) reduzieren sich auf diejenigen eines optisch einachsigen Kristalles mit einer in die Z- fallenden Hauptachse und mit den Parametern

$$\left.\begin{aligned} h_1 &= h_2 = h + h_2' E_0^2, \quad h_3 = h + h_3' E_0^2 \ , \\ k_1 &= k_2 = k + k_2' E_0^2, \quad k_3 = k + k_3' E_0^2 \ , \end{aligned}\right\} \quad (33)$$

Hierbei ist der Symmetrie halber die Bezeichnung k' und k'' aus (31) mit k_3' und k_2' vertauscht. Die gewöhnliche Beobachtungsrichtung ist normal zu dem Feld E_0, z. B. parallel zu X; hier sind Lösungen von der Form

$$e^{i\nu\left(t - \frac{x}{v}\right)}$$

zu benutzen, welche nach p. 321 für die Funktionen $\mathfrak{m}_j$ der komplexen Brechungsindizes $\mathfrak{n}_j$ der parallel Y und Z schwingenden Wellen liefern:

$$\mathfrak{m}_2 = \frac{4\pi}{3} S \frac{Ne^2}{p_2}, \quad \mathfrak{m}_3 = \frac{4\pi}{3} S \frac{Ne^2}{p_3} \quad (33)$$

bei

$$p_j = k_j + i h_j \nu - m \nu^2 \quad .$$

Sieht man, wie p. 323 allgemein bemerkt, Lage und Stärke der Absorptionsstreifen als die direkte Ursache der gesamten Veränderlichkeit vom $\mathfrak{m}$ (und damit des ganzen optischen Verhaltens eines Körpers) mit der Frequenz ν resp. mit der Farbe an, so ergeben die letzten beiden Formeln, die sich nach dem Schema von p. 323 diskutieren lassen, daß das elektrische Feld in letzter Instanz durch eine Beeinflussung von Lage und Stärke der Absorptionsstreifen wirkt. In der ordentlichen und der außerordentlichen Welle sind diese Beeinflussungen verschieden, und hierauf beruht der Kerreffekt, die Doppelbrechung. Wirkt das Feld nicht auf die dämpfende, sondern nur auf die quasielastische Kraft, d. h. ist $h'_2 = h'_3 = 0$, so entsteht nur eine Verschiebung der Absorptionsstreifen, keine Stärkeänderung. Die direkte Beobachtung eventueller Veränderungen an Absorptionsstreifen durch das elektrische Feld wäre von großer theoretischer Bedeutung; sie ist bisher aber noch nicht gelungen. Ebensowenig hat sich bisher irgendeine Einwirkung des elektrischen Feldes auf einen Emissionseffekt — dgl. nach dem bekannten KIRCHHOFFschen Fundamentalsatz quantitativ mit Absorptionseffekten verknüpft sind — nachweisen lassen[1]).

Da (wie in dem bez. Kapitel zu zeigen) in der Magnetooptik von der Beobachtung der Emissionseffekte wichtigste Anregungen für die Theorie des ganzen Gebietes ausgegangen sind, so wird man diese Mißerfolge im Gebiet der Elektrooptik beklagen müssen. Dieselben beruhen in erster Linie darauf, daß es nicht gelingt, innerhalb selektiv emittierender Körper, also insbesondere glühender Gase

[1]) Siehe z. B. P. ZEEMAN, Phys. Ztschr. 13. 177. 1912.

und Dämpfe, elektrische Felder von einiger Stärke herzustellen, daß vielmehr innerhalb derselben Potentialdifferenzen sich durch Leitungsvorgänge fast momentan ausgleichen. —

In durchsichtigen Spektralgebieten sind, wie früher, die h_j zu vernachlässigen und unter den $\mathfrak{m}_j$ je nach dem p. 323 Erörterten $\frac{n_j^2-1}{n_j^2+2}$ resp. $\frac{1}{3}(n_j^2-1)$ zu verstehen.

Den Einfluß des Feldes auf das optische Verhalten drückt dann am direktesten die Differenz

$$\mathfrak{m}_j - \mathfrak{m} = \frac{4\pi}{3} \mathrm{S} N e^2 \left(\frac{1}{p_j} - \frac{1}{p}\right) \tag{34}$$

aus, wobei das zweite Glied rechts und links sich auf den natürlichen Zustand bezieht. Da die Wirkung des Feldes erfahrungsgemäß sehr klein ist, so kann man hierfür schreiben:

$$\frac{3(n_j^2 - n^2)}{(n^2+2)^2} = -\frac{4\pi}{3} E_0^2 \mathrm{S} \frac{N e^2 k_j'}{p^2} \quad , \tag{35}$$

wobei $p = k - m\nu^2$.

Diese Formel läßt das Gesetz der Änderung des Brechungsindex und somit der Geschwindigkeit infolge der Feldwirkung erkennen. Die Doppelbrechung drückt sich aus durch

$$\mathfrak{m}_3 - \mathfrak{m}_2 = \frac{3n(n_3^2 - n_2^2)}{(n^2+2)^2} = \frac{4\pi}{3} E_0^2 \mathrm{S} \frac{N e^2 (k_2' - k_3')}{p^2} \quad . \tag{36}$$

Da durch diese allgemeinen theoretischen Ansätze die Parameter k'_2 und k'_3 unbestimmt gelassen werden, so kann eine Prüfung der Theorie nur durch Vergleichung des von dieser gelieferten Gesetzes der Dispersion, d. h. der Farbenabhängigkeit der elektrooptischen Effekte, mit der Beobachtung erhalten werden. Hierfür ist zu erinnern, daß nach (11) das Gesetz der natürlichen Dispersion im durchsichtigen Gebiet durch die Formel

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} \mathrm{S} \frac{N e^2}{p} \tag{37}$$

gegeben ist, welche mit Ausnahme von k'_2 und k'_3 dieselben Parameter enthält, wie (36). Eine Vergleichung beider Gesetze ist ganz allgemein trotzdem schwierig, weil die an sich leichte Beobachtung der gewöhnlichen Dispersion die Bestimmung dieser Parameter doch nicht eben sehr genau liefert, und weil die Beobachtungen der Elektrooptik im allgemeinen geringe Schärfe haben. Eine mehrfach mit Vorteil benutzte Annäherung ist nach p. 320 die, in den Dispersionsgesetzen merklich durchsichtiger Körper nur die ultravioletten Absorptionen zu berücksichtigen und diese wieder sämtlich durch einen Absorptionsstreifen zu ersetzen. Hier kann man statt (36) und (37) schreiben:

$$\left.\begin{aligned} n_3^2 - n_2^2 &= 4\pi E_0^2 N e^2 \frac{(k'_2 - k'_3)}{p^2} \\ n^2 - 1 &= 4\pi \frac{N e^2}{p} \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

Setzt man noch nach p. 296

$$n_3^2 - n_2^2 = 2n(n_3 - n_2) = 2n B \lambda E_0^2 \quad , \tag{39}$$

unter B die Kerrkonstante verstanden, so ergibt die Kombination der Formeln (38) und (39)

$$(n^2 - 1)^2 (k'_2 - k'_3) = 8 \pi n N e^2 B \lambda$$

oder

$$\frac{B \lambda n}{(n^2 - 1)^2} = \text{konst.} (\lambda) \quad . \tag{40}$$

Dies Gesetz für B, welches nach p. 302 die Beobachtung bestätigt hat, ist hier gewonnen, unabhängig davon, ob es sich um nur den direkten oder um den gesamten elektrooptischen Effekt handelt.

23. Elektrische Doppelbrechung in azentrischen Kristallen.

Die vorstehenden, zunächst auf isotrope Körper beschränkten Überlegungen lassen sich ohne weiteres auf zentrisch symmetrische Kristalle verallgemeinern, haben aber hier noch keine praktische Bedeutung. Dagegen eignet eine solche dem Falle der azentrischen Kristalle, da dort die p. 312 f. beschriebenen Beobachtungen vorliegen. Die Überlegungen von p. 325 gewinnen für azentrische Kristalle sofort Anwendbarkeit, wenn man nur die h_{ij} und k_{ij} als lineare Funktionen der Feldkomponenten X_0, Y_0, Z_0 betrachtet und neben diesen die quadratischen Glieder vernachlässigt. In diesem Falle werden die „Potentiale" Φ_1 und Φ_2 aus (27) den in der Theorie der Piezoelektrizität azentrischer Kristalle auftretenden analog gestaltet und nach den für diese durchgeführten Spezialisierungen auf die verschiedenen Kristallgruppen lassen sich auch die den letzteren für unser Problem entsprechenden Formen sofort hinschreiben.

So nimmt z. B. für die piezoelektrisch wirksamen azentrischen Gruppen des regulären Systems Φ_1 die Form an:

$$\Phi_1 = \tfrac{1}{2} (h [\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2] + 2 h' [X_0 \eta' \zeta' + Y_0 \zeta' \xi' + Z_0 \xi' \eta']) \tag{41}$$

und Analoges gilt für Φ_2. Die Grundformeln der Elektronenbewegung lauten demgemäß:

$$\left.\begin{aligned} & m \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + h \frac{\partial \xi}{\partial t} + k \xi + \\ & \qquad + Y_0 \left(h' \frac{\partial \zeta}{\partial t} + k' \zeta \right) + Z_0 \left(h' \frac{\partial \eta}{\partial t} + k' \eta \right) = 2(X), \; \ldots \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

Hierbei ist ein bei Kristallen dieser Gruppen gelegentlich vorhandenes, natürliches Drehungsvermögen ignoriert; es würde zu weit führen anzugeben, wie ein solches in Rechnung zu setzen ist.

Liegt das Feld E_0 der Z-Achse parallel, ist also $X_0 = Y_0 = 0$, $Z_0 = E_0$, dann nehmen die Gleichungen die Form an:

$$\left.\begin{aligned} & m \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + h \frac{\partial \xi}{\partial t} + k \xi + E_0 \left(h' \frac{\partial \eta}{\partial t} + k' \eta \right) = e(X) \;, \\ & m \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} + h \frac{\partial \eta}{\partial t} + k \eta + E_0 \left(h' \frac{\partial \xi}{\partial t} + k' \xi \right) = e(Y) \;, \\ & m \frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} + h \frac{\partial \zeta}{\partial t} + k \zeta = e(Z) \;. \end{aligned}\right\} \tag{43}$$

Dieselben stimmen wieder mit denen überein, die für einen rhombischen Kristall gelten, wenn die Symmetrieachsen in die Z-Achse und in die Halbie-

rungslinien der Winkel zwischen der $\pm X$- und $\pm Y$-Achse fallen. Bei Einführung dieser Hauptachsen resultiert:

$$m\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + (h + h' E_0)\frac{\partial \xi}{\partial t} + (k + k' E_0)\xi = e(X)\,,$$

$$m\frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} + (h - h' E_0)\frac{\partial \eta}{\partial t} + (k - k' E_0)\eta = e(Y)\,,$$

$$m\frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} + h\frac{\partial \zeta}{\partial t} + k\zeta = e(Z)\quad.$$

Die Behandlung dieses Systems für Wellen, die sich parallel einer der Hauptachsen fortpflanzen, ist nach den Direktiven von p. 321f. leicht ausführbar.

Für die Gruppe des trigonalen oder rhomboedrischen Systems, dem Quarz angehört, nimmt Φ_1, wenn die Z-Richtung in die Hauptachse, die X-Richtung in eine Nebenachse gelegt ist, die Form an:

$$\left.\begin{aligned}\Phi_1 = \tfrac{1}{2}\,(h_1\,[\xi'^2 + \eta'^2] + h_3\,\zeta'^2 + \\ + h'[(\xi'^2 - \eta'^2)X_0 - 2\,\xi'\eta' Y_0] + 2\,h''(\eta'\zeta' X_0 - \zeta'\xi' Y_0)]\end{aligned}\right\}(45)$$

und Analoges gilt für Φ_2.

Die Gleichungen der Elektronenbewegung lauten dann, wenn wir der Einfachheit halber uns jetzt auf ein durchsichtiges Spektralgebiet beschränken, also die in die h multiplizierten Glieder (die den in die k multiplizierten ganz gleich gestaltet sind) fortlassen:

$$\left.\begin{aligned}m\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + (k_1 + k' X_0)\xi - k' Y_0\eta - k'' Y_0\zeta = e(X)\quad, \\ m\frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} + (k_1 - k' X_0)\eta - k' Y_0\xi + k'' X_0\zeta = e(Y)\quad, \\ m\frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} + k_3\zeta + k''(X_0\eta - Y_0\xi) = e(Z)\quad.\end{aligned}\right\}(46)$$

Diese Formeln sind völlig frei von Z_0; ein Feld, das parallel der Hauptachse hervorgebracht wird, gibt also überhaupt keine elektrooptische Wirkung.

Wir wollen den Fall etwas näher betrachten, auf den sich die p. 312 f. beschriebenen Beobachtungen von KUNDT und RÖNTGEN beziehen, nämlich die Wirkung eines Feldes, das entweder parallel oder aber normal zu einer Nebenachse liegt.

Im ersten Falle ist $Y_0 = 0$, $X_0 = E_0$ und es gilt:

$$\left.\begin{aligned}m\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + (k_1 + k' E_0)\xi = e(X)\quad, \\ m\frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} + (k_1 - k' E_0)\eta + k'' E_0\zeta = e(Y)\quad, \\ m\frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} + k_3\zeta + k'' E_0\eta = e(Z)\quad;\end{aligned}\right\}(47)$$

im zweiten ist $X_0 = 0$, $Y_0 = E_0$ und

$$\left.\begin{aligned} m\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + k_1 \xi - (k'\eta + k''\zeta)E_0 &= e(X) \quad , \\ m\frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} + k_1 \eta - k' E_0 \xi &= e(Y) \quad , \\ m\frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} + k_3 \zeta - k'' E_0 \xi &= e(Z) \quad . \end{aligned}\right\} \quad (48)$$

Das erste System ist bis auf die in k'' multiplizierten Glieder von der Form (29) bei Fortlassung der die Absorption ausdrückenden Glieder, das zweite erhält dieselbe Form, wenn man das Koordinatenkreuz um 45^0 um die Z-Achse dreht. Betrachtet man also den Parameter k'' als klein neben den übrigen, so drücken die Formelsysteme (47) und (48) dieselben Verhältnisse aus, die in den Figuren 151 bis 154 gemäß den Beobachtungen von Kundt dargestellt sind. —

Die vorstehenden Betrachtungen, die sich leicht auf beliebige Kristallsysteme ausdehnen lassen, bezeichnen gegenüber den Ansätzen von § 15 einen Fortschritt, insofern sie einerseits den Punkt anschaulich bezeichnen, wo die Wirkung des Feldes angreift, andererseits so, wie p. 327 näher ausgeführt ist, die Abhängigkeit der elektrooptischen Effekte — dabei auch der Absorptionen — von der Farbe darzustellen gestatten, über welche jene früheren Ansätze nichts aussagen. Sie halten sich dabei immer noch sehr allgemein, indem sie keine Hypothesen über die Art und Weise einführen, in welcher das Feld die quasielastischen und die dämpfenden Kräfte beeinflußt.

Um in dieser Richtung fernere Fortschritte zu erzielen, sind besonders zwei verschiedene Wege eingeschlagen worden, die im folgenden skizziert werden sollen. Ein dritter, von Havelock[1]) benutzter Weg, welcher eine rechtwinklig parallelepipedische Anordnung kugelförmiger Moleküle durch das elektrische Feld voraussetzt, weckt doch prinzipielle Bedenken, die nicht dadurch widerlegt werden, daß die auf dem geschildertem Wege gefundene Formel für die Dispersion der Doppelbrechung der Beobachtung entspricht. Jene Formel ist eben, wie unten hervortreten wird, aus den verschiedensten Grundannahmen zu gewinnen.

Ein Einfluß des elektrischen Feldes auf die Gruppierung der Moleküle ist natürlich nicht von vornherein als unmöglich abzuweisen. In den geänderten Gruppierungen die entscheidende Ursache der elektrooptischen Effekte zu setzen, verbietet aber schon allein der Umstand, daß auf diesem Wege das Verhalten der azentrischen Kristalle (welche nach p. 311 f. eine mit dem Feld proportionale Doppelbrechung liefern) nicht zu erklären ist. Auch erforderte die bez. Annahme wohl eine direkte Begründung, sowie die Untersuchung, ob sie nicht etwa eine Deformation resp. Dichtigkeitsänderung des einen Feldes ausgesetzten Körpers verlangt.

24. Die Hypothese der äolotropen Elektronenfelder.

Die ältere Hypothese knüpft direkt an die Gleichungen (1) für die Elektronenbewegung an und betrachtet das darin zum Ausdruck kommende Gesetz für die sog. quasielastische Kraft nur als eine Annäherung, die bei sehr starken Elongationen der Elektronen aus der Ruhelage einer Erweiterung bedarf[2]). Wäh-

[1]) T. H. Havelock, Proc. Roy. Soc. (A) 80. 28. 1907.

[2]) W. Voigt, Ann. d. Phys. 4. 197. 1901; Magneto- und Elektrooptik, Leipzig 1908, p. 352 u. f.



rend die in (1) enthaltenen mit ξ, η, ζ proportionalen Komponenten $\Xi_2, \ldots$ für ein isotropes Medium ein Potential von der Form

$$\Phi_2 = \tfrac{1}{2} k (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) = \tfrac{1}{2} k \varrho^2 \tag{49}$$

verlangen, wird als eine allgemein gültige Form eine Summe von ganzen rationalen Funktionen wachsenden Grades angenommen

$$\Phi_2 = \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \cdots \quad , \tag{50}$$

deren Parameter sich nach den Symmetrien des Körpers spezialisieren, für den der Ansatz gültig sein soll.

Bei zentrisch symmetrischen Körpern können nur Funktionen geraden Grades auftreten, bei azentrischen Kristallen auch solche ungeraden Grades. Speziell für isotrope Körper fordert die Symmetrie die Form

$$\Phi_2 = \tfrac{1}{2} k \varrho^2 + \tfrac{1}{4} k' \varrho^4 + \tfrac{1}{6} k'' \varrho^6 + \ldots \; , \tag{51}$$

woraus für die Komponenten folgt

$$-\Xi_2 = (k + k' \varrho^2 + k'' \varrho^4 + \ldots)\,\xi , \quad \ldots \tag{52}$$

Beschränkt man sich zunächst auf durchsichtige Spektralgebiete, so wird an Stelle des Systemes (1) treten

$$m \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + (k + k' \varrho^2 + k'' \varrho^4 + \ldots)\,\xi = e(X), \quad \ldots \tag{53}$$

Ein konstantes äußeres Feld parallel Z von der beträchtlichen Stärke E_0 liefert dann eine Gleichgewichtselongation ξ_0, η, ζ_0, bestimmt durch

$$\left.\begin{array}{c} \xi_0 = 0 , \quad \eta_0 = 0 \quad , \\ (k + k_0' \zeta_0{}^2 + k_0'' \zeta_0{}^4 + \ldots)\,\zeta_0 = e(E_0) \quad , \end{array}\right\} \tag{54}$$

wobei in erster Annäherung die Klammer auf das erste Glied reduziert werden kann.

Kommt zu dieser konstanten Feldstärke noch ein Wechselfeld mit den Komponenten X_1, Y_1, Z_1, so entstehen Elektronenschwingungen um die vorbestimmte Ruhelage, so daß

$$\eta = \xi_1 , \quad \eta = \eta_1 , \quad \zeta = \zeta_0 + \zeta_1 \tag{55}$$

und ζ_1 sehr klein gegen ζ_0 ist. In Rücksicht hierauf nehmen die Gleichungen (53) die Form an

$$\left.\begin{array}{l} m \dfrac{\partial^2 \xi_1}{\partial t^2} + (k + k_0' \zeta_0{}^2 + k_0'' \zeta_0{}^4 + \ldots)\,\xi_1 = e(X_1) \quad , \\[2ex] m \dfrac{\partial^2 \eta_1}{\partial t^2} + (k + k_0' \zeta_0{}^2 + k_0'' \zeta_0{}^4 + \ldots)\,\eta_1 = e(Y_1) \quad , \\[2ex] m \dfrac{\partial^2 \zeta_1}{\partial t^2} + (k + 3 k_0' \zeta_0{}^2 + 5 k_0'' \zeta_0{}^4 + \ldots)\,\zeta_1 = e(Z_1) \quad , \end{array}\right\} \tag{56}$$

welche nach p. 324 die Form der für einen optisch einachsigen Kristall mit der Z- als Hauptachse gültigen haben.

Da ζ_0 genähert mit (E_0) proportinal ist, so wird eine der Erfahrung über den Kerreffekt entsprechende Annäherung durch das erste Ergänzungsglied gegeben, und die Formeln werden mit den für einen einachsigen Kristall gültigen identisch bei

$$k_1 = k_2 = k + k_0' \zeta_0^2, \; k_3 = k + 3k_0' \zeta_0^2 \quad . \tag{57}$$

Die besprochene Hypothese liefert sonach ein spezielleres Resultat, als der allgemeine Ansatz (31), insofern zwischen den Parametern k_2' und k_3' des letzteren jetzt die Beziehung $k_3' = 3k_2'$ resultiert. Diese Beziehung ist nach den Beobachtungen von Aeckerlein bei den von ihm untersuchten Flüssigkeiten nicht erfüllt, und es müssen bei diesen daher noch eine andere als die vorstehend behandelten Ursachen der elektrooptischen Wirkungen maßgebend sein.

Daß das Dispersionsgesetz der Doppelbrechung, welches die Gleichung (40) ausdrückt, auch aus der hier verfolgten speziellen Hypothese gewonnen werden kann, ist nach dem Verhältnis der jetzigen Betrachtungen zu denen von § 22 selbstverständlich.

Man kann die vorstehenden Betrachtungen nun leicht auf zentrische Kristalle ausdehnen, wo dann die geraden Potenzen der Koordinaten in Φ_2 nicht nur in der Verbindung ϱ^2 auftreten, wie in (51). Für die Spezialisierung der bezüglichen allgemeinen Ansätze sind wieder die Symmetrieverhältnisse heranzuziehen. Genau das analoge Verfahren ist auf azentrische Kristalle anwendbar, wo dann in erster Annäherung Φ_2 als eine Funktion zweiten und dritten Grades in ξ, η, ζ anzusetzen ist.

Diese Betrachtungen über Kristalle geben dann auch die Möglichkeit, die Theorie der isotropen Medien auf eine allgemeinere Grundlage zu stellen. Unzweifelhaft ist die im vorstehenden gegebene zu speziell, und die Verhältnisse werden in Wirklichkeit komplizierter liegen. Die Isotropie wird nicht in dem Felde jedes einzelnen Elektrons ausgebildet sein, sondern vielmehr so zustande kommen, daß in jedem Volumenelement äolotrope Felder in regelloser Orientierung vorhanden sind, derart, daß sich bei allen Vorgängen, wo nur die resultierende Wirkung aller Elektronen des Elementes sich geltend macht, die Äolotropie sich neutralisiert.

Enderle[1]) hat diese Vorstellung der Rechnung unterworfen und gezeigt, daß sie zu keinem festen Zahlenverhältnis zwischen den elektrooptischen Parametern k_2' und k_3' führt, also größere Allgemeinheit ergibt.

Über die Entstehung der quasielastischen Kräfte im allgemeinen, jener komplizierten Potentiale im speziellen mag bemerkt werden, daß man gegenwärtig zu der Vorstellung neigt, daß die positive Elektrizität in den Molekülen räumlich verteilt ist und die (negativen) Elektronen innerhalb derselben stabile Gleichgewichtslagen finden[2]). Eine Verteilung der + Elektrizität in einer homogenen Kugel mit dem Zentrum als Koordinatenanfang würde für ein — Elektron ein Potential von dem Habitus (49) geben, eine nur in konzentrischen Schichten homogene ein solches wie (51). Andere Verteilungen würden auf die komplizierten erwähnten Potentiale führen.

Es wäre übrigens verständlich, daß diese Systeme aus + und — Elektrizität, die bei Einwirkung eines äußeren Feldes elektrischen Dipolen äquivalent werden, sich im Felde nun auch anders verteilen, als zuvor, etwa in der Richtung der Kraftlinie im Mittel näher aneinander rücken, als normal dazu. Man erhielte auf diese Weise ein Analogon zu der p. 330 besprochenen von Havelock angenommenen Gruppierung der Moleküle im elektrischen Feld, die dann zwar

[1]) A. Enderle, Diss. Freib. 1912.

[2]) W. Voigt, Ann. d. Phys. 6. 459 (bes. p. 491). 1901. — J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) 7. 237. 1904.

nicht das Ganze, aber einen Anteil der elektrischen Doppelbrechung liefern würde. NATANSON[1]) hat eine Kombination der beiden Arten von Wirkungen einer ausführlichen Berechnung unterzogen und dadurch Formeln von großer Allgemeinheit gewonnen.

Außerdem gestatten die Betrachtungen dieses Paragraphen auch noch unmittelbar die Ausdehnung auf die dämpfenden Kräfte, die, wenn sie etwa von der räumlich verteilten positiven Elektrizität herrühren sollten, in inhomogenen Gebieten ähnliche Äolotropien erhalten können, wie die quasielastischen.

25. Die Hypothese der Orientierung äolotroper Moleküle im Felde. Grundlagen.

Einen ganz anderen Ausgangspunkt nimmt eine bedeutungsvolle Theorie, die LANGEVIN[2]) gegeben hat. Dieselbe benutzt eine vorher von LARMOR[3]) ausgesprochene und auch von COTTON und MOUTON[4]) zu qualitativen Folgerungen verwertete Vorstellung, wonach die Moleküle der Körper, welche elektrische (oder magnetische) Doppelbrechung zeigen, dielektrisch (oder magnetisch) äolotrop polarisierbar sind und demgemäß im elektrischen (oder magnetischen) Felde Drehungsmomente erfahren, die sie mit den Achsen stärkster Erregbarkeit in die Richtung der Feldstärke zu stellen suchen. Dieser Tendenz der Einstellung wirkt die Wärmebewegung der Moleküle in einer zunächst nicht näher bezeichneten Weise entgegen, derart, daß ein statistisches Gleichgewicht entsteht. Zur Charakterisierung des letzteren benutzt LANGEVIN eine aus den Grundsätzen der statistischen Mechanik zu gewinnende Formel[5]), nach welcher, wenn w die potentielle Energie bezeichnet, welche ein Molekül im elektrischen Felde besitzt, dann der Bruchteil aller Moleküle der Volumeneinheit, deren in dem Potential auftretende geeignet gewählte Variable $q_1, q_2, \ldots$ zwischen $q_1, q_2 \ldots$ und $q_1 + dq_1, \ldots$ liegen, gegeben ist durch

$$dN = Ce^{-w/mrT}\, dq_1\, dq_2 \ldots \tag{58}$$

Hier bezeichnet m die Masse des Moleküles, r die Gaskonstante, T die absolute Temperatur. Die Konstante C bestimmt sich dadurch, daß das Integral über alle vorkommenden Variabelnwerte die Gesamtzahl der Moleküle N der Volumeneinheit liefern muß.

Bezeichnet man mit μ_1, μ_2, μ_3 die Momente, welche das Molekül annimmt, wenn sukzessive parallel seiner 1., 2., 3. Hauptachse X_0, Y_0, Z_0 das Feld Eins wirkt, so berechnet sich die potentielle Energie des Moleküles im Felde (E) mit den Komponenten $(E_1), (E_2), (E_3)$ nach den Hauptachsen bis auf eine irrelevante additive Konstante zu

$$w = -\tfrac{1}{2}(\mu_1 (E_1)^2 + \mu_2 (E_2)^2 + \mu_3 (E_3)^2) \quad . \tag{59}$$

LANGEVIN verfolgt nur den Fall, daß das Molekül elektrisch rotatorische Symmetrie besitzt, setzt demgemäß $\mu_2 = \mu_3$ und erhält, indem er den Winkel ϑ zwischen (E) und der Hauptachse (1) einführt,

$$\left.\begin{aligned} w &= -\tfrac{1}{2}(E)^2(\mu_1 \cos^2\vartheta + \mu_2 \sin^2\vartheta) \\ &= -\tfrac{1}{2}(E)^2(\mu_2 + (\mu_1 - \mu_2)\cos^2\vartheta) \quad . \end{aligned}\right\} \tag{60}$$

---

[1]) L. NATANSON, Krak. Anz. 1910, p. 256

[2]) P. LANGEVIN, Le Radium **9**. 249. 1910.

[3]) J. LARMOR, Phil. Trans. **190**. 232. 1898.

[4]) A. COTTON u. H. MOUTON, C. R. **147**, p. 193. 1908 u. a. a. O.

[5]) P. LANGEVIN, Gött. Nachr. 1912. 589.

Das auf das Molekül faktisch wirkende Feld (E) unterscheidet sich nach p. 320 von dem auf den Körper ausgeübten E infolge des Einflusses, den die Polarisation der umgebenden Moleküle hat. Indem man deren Gesamtheit wieder einem Kontinuum mit einem das betrachtete Molekül enthaltenden kugelförmigen Hohlraum äquivalent setzt, gelangt man zu der Beziehung

$$(E) = E + \frac{4\pi}{3} M \quad , \tag{60}$$

unter M das Moment der Volumeneinheit des Körpers verstanden. Bei Einführung der Dielektrizitätskonstanten ε liefert dies nach p. 178

$$(E) = \frac{\varepsilon + 2}{3} E \quad . \tag{61}$$

Wir behalten die Abkürzung (E) bei.

Für den Bruchteil dN aller Moleküle mit Hauptachsen in der Kegelöffnung $d\omega = 2\pi \sin\vartheta \, d\vartheta$ ergibt sich hiernach

$$dN = C e^{(\mu)\cos^2\vartheta} \sin\vartheta \, d\vartheta, \quad (\mu) = \frac{\mu_1 - \mu_2}{2\, m\, r\, T} (E)^2 \quad , \tag{62}$$

wobei sich C dadurch bestimmt, daß gelten muß:

$$N = C \int_0^\pi e^{(\mu)\cos^2\vartheta} \sin\vartheta \, d\vartheta \quad . \tag{63}$$

Das Moment M' der Volumeneinheit des Körpers, welches infolge des Feldes eintritt, bestimmt sich zu:

$$M' = (E) \int (\mu_1 \cos^2\vartheta + \mu_2 \sin^2\vartheta)\, dN = N(E)(\mu_1 + J[\mu_2 - \mu_1]) \quad , \tag{64}$$

wobei

$$J = \frac{1}{N} \int \sin^2\vartheta \, dN \quad .$$

Langevin weist nun durch eine zahlenmäßige Abschätzung nach, daß die Größe (μ) in den bekannten Fällen elektrischer Feldwirkung immer sehr klein ist, und ersetzt demgemäß in den obigen Ausdrücken

$$e^{(\mu)\cos^2\vartheta} \text{ durch } 1 + (\mu)\cos^2\vartheta \quad ,$$

wodurch nun alle Rechnungen sehr einfach werden. Insbesondere findet sich:

$$\left.\begin{aligned} J &= \frac{2}{3}\left(1 - \frac{2(\mu)}{15}\right) \\ M' &= N(E)\left(\frac{\mu_1 + 2\mu_2}{3} + \frac{4(\mu)(\mu_1 - \mu_2)}{45}\right) \quad . \end{aligned}\right\} \tag{65}$$

Das zweite Glied in der letzten Klammer stellt den Einfluß der Molekülorientierung auf die dielektrische Polarisation dar; dasselbe ist nach der Bedeutung von (μ) mit E^3 proportional, so daß also die Berücksichtigung der Orientierung der Moleküle eine Abweichung von dem Gesetz der Proportionalität

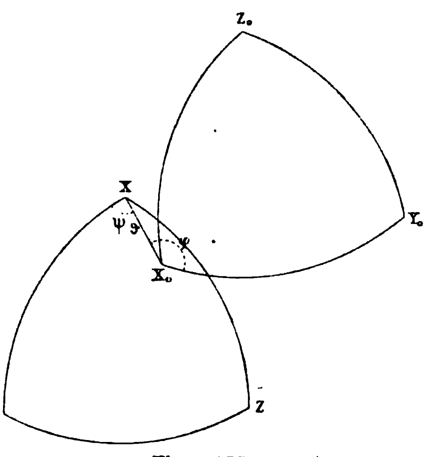
zwischen Feld und Moment bedingen würde. Der Effekt ist aber zu klein, um der Beobachtung zugänglich zu sein.

Ferner ergibt sich nun für die Anzahl der Moleküle mit Hauptachsen zwischen den Neigungen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$;

$$dN = \tfrac{1}{2} N[1 + (\mu)(\cos^2\vartheta - \tfrac{1}{3})] \sin\vartheta \, d\vartheta \quad , \tag{66}$$

welches Resultat die Grundlage der elektrooptischen Betrachtungen LANGEVINS bildet.

Ehe wir zu diesen übergehen, mag einer Erweiterung der vorstehenden Betrachtungen gedacht werden, die unabhängig voneinander ENDERLE[1]) und VOIGT[2]) ausgeführt haben, und die den allgemeinen Fall voraussetzt, daß die Moleküle optisch und elektrisch die Symmetrie eines dreiachsigen Ellipsoides besitzen. Bestimmt man die Orientierung eines Moleküls, resp. seiner Hauptachsen $X_0 Y_0 Z_0$ gegen das feste Achsensystem XYZ durch die Winkel, welche die Figur 155 ersichtlich macht, und bezeichnet mit dN' die Anzahl der Moleküle, deren Orientierungswinkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$, φ und $\varphi + d\varphi$ liegen, so ergibt sich statt (66):



Figur 155.

$$\left.\begin{aligned} dN' = \frac{N}{4\pi}\Big[1 + \frac{(E)^2}{2\,m\,r\,T}\Big\{&\mu_1(\cos^2\vartheta - \tfrac{1}{3}) \\ &+ \mu_2(\cos^2\varphi\sin^2\vartheta - \tfrac{1}{3}) + \mu_3(\sin^2\varphi\sin^2\vartheta - \tfrac{1}{3})\Big\}\Big] \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi \quad . \end{aligned}\right\} \tag{67}$$

26. Entwickelung der allgemeinen optischen Konsequenzen.

Um die optische Wirkung der Orientierung der Moleküle im Felde zu berechnen, ist auszugehen von den verallgemeinerten Formeln für Elektronenbewegung, wie dieselben rhombischer Symmetrie entsprechen. Für ein beliebiges festes Koordinatensystem XYZ ist dann statt (8) zu schreiben:

$$p_{11}\xi + p_{12}\eta + p_{13}\zeta = e(X)\ldots \quad , \tag{68}$$

wobei

$$p_{ij} = k_{ij} + i\,h_{ij}\,\nu - m\,\nu^2 = p_{ji}$$

ist, und die ξ, η, ζ und (X), (Y), (Z) die frühere Bedeutung haben.

Die p_{ij} erscheinen als „Komponenten“ von drei den Hauptachsen X_0, Y_0, Z_0 des Moleküls zugeordneten Funktionen p_1, p_2, p_3 und drücken sich durch diese folgendermaßen aus.

Ist das System der Richtungskosinus zwischen den Achsenkreuzen X, Y, Z und $X_0 Y_0 Z_0$ gegeben durch das Schema:

---

[1]) ENDERLE, Diss. Freib. 1912.
[2]) W. VOIGT, Gött. Nachr. 1912, p. 577.

$$\begin{array}{c|ccc} & x_0 & y_0 & z_0 \\ \hline x & \alpha_1 & \beta_1 & \gamma_1 \\ y & \alpha_2 & \beta_2 & \gamma_2 \\ z & \alpha_3 & \beta_3 & \gamma_3 \end{array} \tag{69}$$

so ist

$$\left.\begin{aligned} p_{11} &= p_1 \alpha_1^2 + p_2 \beta_1^2 + p_3 \gamma_1^2, \ \dots \\ p_{23} &= p_1 \alpha_2 \alpha_3 + p_2 \beta_2 \beta_3 + p_3 \gamma_2 \gamma_3, \ \dots \end{aligned}\right\} \tag{70}$$

Löst man die Gleichungen (68) nach ξ, η, ζ auf und schreibt das Resultat

$$\xi = e(q_{11}(X) + q_{12}(Y) + q_{13}(Z)), \dots \quad , \tag{71}$$

so gelten für die q_{ij} analoge Formeln wie (70) und es ist

$$q_j = 1 / p_j \quad . \tag{72}$$

Für die Momente P, Q, R in der Welle ergibt sich dann analog zu (8):

$$P_1 = (X) \Sigma e^2 q_{11} + (Y) \Sigma e^2 q_{12} + (Z) \Sigma e^2 q_{13} \dots \quad , \tag{73}$$

wobei die Summen sich über alle Elektronen, d. h. also hier alle q_{ij} der Volumeneinheit erstrecken. Sind mehrere Elektronenarten vorhanden, so ist auch noch über diese zu summieren, also $S \Sigma e^2 q_{ij}$ zu bilden.

Nun muß nach Symmetrie die Gesamtheit aller Moleküle im Felde eine rotatorische Symmetrie um die Feldrichtung, d. h. um die X-Achse bilden. Demgemäß muß

$$\left.\begin{aligned} \Sigma e^2 q_{22} &= \Sigma e^2 q_{33} \\ \Sigma e^2 q_{23} &= \Sigma e^2 q_{31} = \Sigma e^2 q_{12} = 0 \end{aligned}\right\} \tag{73}$$

sein, und man erhält einfach:

$$P = \left(X + \frac{4\pi}{3} P_1 \right) \Sigma e^2 q_{11}, \ \dots \ , \tag{74}$$

woraus dann gemäß (11) für die drei komplexen Hauptbrechungsindizes folgt:

$$\mathfrak{m}_j = \frac{\mathfrak{n}_j^2 - 1}{\mathfrak{n}_j^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \Sigma e^2 q_{jj} \quad , \tag{75}$$

also $\mathfrak{m}_2 = \mathfrak{m}_3$, $\mathfrak{n}_2 = \mathfrak{n}_3$.

Diese Summen sind nun für die in § 25 abgeleitete Verteilung der Moleküle zu berechnen nach dem Schema:

$$\Sigma e q_{jj} = \frac{1}{2\pi} C e^2 \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \left(1 - \frac{w}{m r T} \right) q_{jj} \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, d\psi \quad , \tag{76}$$

wobei der Faktor $d\psi / 2\pi$ aussagt, daß die Orientierungen aller Moleküle bezüglich des Winkels ψ rings um die Achse gleichmäßig verteilt sind.

Die Ausführung der Rechnung liefert:

$$\mathfrak{m}_1 = \mathfrak{m} + \mathfrak{q}, \ \mathfrak{m}_2 = \mathfrak{m}_3 = \mathfrak{m} - \tfrac{1}{2} \mathfrak{q} \quad , \tag{77}$$

wobei

$$\mathfrak{m} = \frac{4\pi}{9} N e^2 (q_1 + q_2 + q_3) \tag{78}$$

für das Medium ohne Feldwirkung gilt und

$$\begin{aligned} \mathfrak{q} = \frac{4\pi}{135} \frac{N e^2 (E)^2}{m r T} [(q_2 - q_3)(\mu_2 - \mu_3) \\ + (q_3 - q_1)(\mu_3 - \mu_1) + (q_1 - q_2)(\mu_1 - \mu_2)] \end{aligned} \tag{79}$$

die Einwirkung des Feldes darstellt; $\mathfrak{m}_1$ entspricht der außerordentlichen, $\mathfrak{m}_2 = \mathfrak{m}_3$ der ordentlichen Hauptschwingung.

Der Fall der rotatorischen Symmetrie der Moleküle entsteht hieraus, indem man zwei der drei q_j und die entsprechenden μ_j einander gleich setzt. Ist die X_0-Achse Rotationsachse, so ist $q_2 = q_3$, $\mu_2 = \mu_3$.

Im Falle mehrerer Elektronenarten wären nur Summen S über alle Arten von $N q_j$ zu nehmen.

27. Diskussion der Resultate.

Wären alle Moleküle mit ihren Achsen $X_0 Y_0 Z_0$ parallel zu den Hauptachsen orientiert, wäre also das Medium kristallinisch, so würden drei Hauptwerte $\mathfrak{m}'_j$ resultieren, gegeben durch:

$$\mathfrak{m}'_j = \frac{4\pi}{3} N e^2 q_j, \quad j = 1, 2, 3 \quad ; \tag{80}$$

es gilt somit:

$$\mathfrak{m} = \tfrac{1}{3}(\mathfrak{m}'_1 + \mathfrak{m}'_2 + \mathfrak{m}'_3) \quad , \tag{81}$$

und man kann statt (77) auch schreiben, wenn

$$\frac{1}{15} \frac{(E)^2}{m r T} = f$$

gesetzt wird,

$$\begin{aligned} \mathfrak{m}_1 &= \tfrac{1}{3}\left[\mathfrak{m}'_1\left(1 + f(2\mu_1 - \mu_2 - \mu_3)\right) + \dots\right] \quad , \\ \mathfrak{m}_2 = \mathfrak{m}_3 &= \tfrac{1}{3}\left[\mathfrak{m}'_1\left(1 - \tfrac{1}{2} f(2\mu_1 - \mu_2 - \mu_3)\right) + \dots\right] \quad . \end{aligned} \tag{82}$$

Diese Formeln machen anschaulich, wie die $\mathfrak{m}_j$ aus $\mathfrak{m}$ dadurch entstehen, daß die Feldwirkung die verschiedenen Anteile $\mathfrak{m}'_j$ verstärkt resp. schwächt. Der Vorgang kann hiernach bei der zweiten Betrachtungsweise von p. 322 angenähert, aber anschaulich so beschrieben werden, daß das Medium außerhalb des Feldes alle Absorptionsstreifen der drei Hauptschwingungen je in $^1/_3$ Stärke aufweist, im Felde aber die ordentliche und die außerordentliche Welle diese Streifen in geänderter Stärke besitzen.

Wegen der Kleinheit der Feldwirkung kann man nach der Bedeutung von $\mathfrak{m}$ die Formeln (77) meist auch schreiben;

$$\frac{6\mathfrak{n}(\mathfrak{n}_1 - \mathfrak{n})}{(\mathfrak{n}^2 + 2)^2} = \mathfrak{q} \quad \frac{6\mathfrak{n}(\mathfrak{n}_2 - \mathfrak{n})}{(\mathfrak{n}^2 + 2)^2} = -\tfrac{1}{2}\mathfrak{q} \quad ; \tag{83}$$

es folgt daraus u. a.:

$$\frac{\mathfrak{n}_1 - \mathfrak{n}}{\mathfrak{n}_2 - \mathfrak{n}} = -2 \tag{84}$$

$$\frac{\mathfrak{n}(\mathfrak{n}_1 - \mathfrak{n}_2)}{(\mathfrak{n}^2 + 2)^2} = \tfrac{1}{4}\mathfrak{q} \quad . \tag{85}$$

Durch Sonderung des reellen und des imaginären Teils dieser Formeln folgen dann Gesetze für das Verhalten der Brechungs- und Absorptionsindizes n und $\varkappa$. Setzt man z. B.

$$\mathfrak{q} = \mathfrak{q}' - i\mathfrak{q}'' \quad ,$$

und vernachlässigt $\varkappa_1^2$ oder $\varkappa_2^2$ neben Eins, benutzt also für $\mathfrak{m}$ den angenäherten Ausdruck (14), so erhält man direkt aus $\mathfrak{m}_1 - \mathfrak{m}_2 = \frac{3}{2}\mathfrak{q}$:

$$\frac{n(n_1 - n_2)}{(n^2 + 2)^2} = \tfrac{1}{4}\mathfrak{q}', \quad \frac{n_1^2 \varkappa_1}{(n_1^2 + 2)^2} - \frac{n_2^2 \varkappa_2}{(n_2^2 + 2)^2} = \tfrac{1}{4}\mathfrak{q}'' \quad ; \tag{86}$$

Die letzte Formel gibt, wenn die n_1 und n_2 weniger verschieden sind, als die $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$, unmittelbar ein Maß für den durch das Feld erregten Dichroismus; die erste enthält das Gesetz der Doppelbrechung, aus dem sich in Annäherung auch die Formel (40) ableiten läßt.

Aus (84) ergibt sich durch Sonderung des Reellen und Imaginären

$$\frac{n_1 - n}{n_2 - n} = -2, \quad \frac{n_1 \varkappa_1 - n\varkappa}{n_2 \varkappa_2 - n\varkappa} = -2 \quad ; \tag{87}$$

die erste Formel stellt jenes Gesetz für die Änderungen der Brechungsindizes in der ordentlichen und außerordentlichen Welle dar, welches die Beobachtungen von Aeckerlein nach p. 306 geliefert haben; seine theoretische Begründung ist die frappierendste Leistung der Langevinschen Theorie.

Die zweite Formel gibt ein ähnlich lautendes Gesetz für die Absorptionskoeffizienten $n\varkappa$, das bisher einer Prüfung noch nicht unterzogen ist.

28. Berechnung der Kerrschen Konstante.

Wir wollen zum Schluß die Kerr-Konstante selbst, wie sie durch die Langevinsche Theorie gegeben wird, berechnen, und in möglichst anschaulichen Parametern ausdrücken. Dabei sehen wir, wie Langevin selbst tut, von Absorptionen ab.

Nach Formel (4) in § 5 ist die Kerr-Konstante B definiert durch

$$B = \frac{n_1 - n_2}{\lambda E^2} \quad ,$$

sonach also gemäß der obigen Formel (86) durch

$$B = \frac{(n^2 + 2)^2 \mathfrak{q}'}{4 n \lambda E^2} \quad ; \tag{88}$$

hier hinein ist dann der Wert von $\mathfrak{q}'$ aus (79) zu setzen; bei

$$(E) = \frac{\varepsilon + 2}{3} E \quad .$$

Ferner wollen wir die Formel dividieren durch die aus (78) folgende

$$1 = \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} \frac{4\pi}{9} N e^2 q, \quad \text{wobei } q = (q_1 + q_2 + q_3) \quad ,$$

und durch die weitere

$$1 = \frac{4\pi}{9} \frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon - 1} N\mu, \quad \text{wobei} \quad \mu = (\mu_1 + \mu_2 + \mu_3) \quad .$$

Diese letztere Formel folgt daraus, daß $N\mu$ das Moment der Volumeneinheit darstellt, das durch das Feld Eins erregt wird, und daß dieses durch

$$\frac{3(\varepsilon - 1)}{4\pi(\varepsilon + 2)}$$

gegeben wird. Endlich werde Nm, die Anzahl der Grammmoleküle in der Volumeneinheit oder die sogenannte Konzentration, in c abgekürzt.

So erhält man

$$B = \frac{(n^2 + 2)(n^2 - 1)(\varepsilon + 2)(\varepsilon - 1)}{240\,\pi\lambda n c r T \mu q} [(q_2 - q_3)(\mu_2 - \mu_3) + \ldots] \quad . \tag{89}$$

Für Körper, die der MAXWELLschen Relation[1]) $\varepsilon = n^2$ (angenähert) folgen, sind nach (80) die q_h mit $\frac{\varepsilon_h - 1}{\varepsilon_h + 2}$, also auch mit μ_h proportional. Hier muß B notwendig positiv sein. Da indessen Kristalle bekannt sind, die so stark von der MAXWELLschen Relation abweichen, daß sogar die Vorzeichen von $n_h^2 - n_k^2$ und $\varepsilon_h - \varepsilon_k$ nicht übereinstimmen, so sind mit der LANGEVINschen Theorie auch negative Werte B vereinbar.

Speziellere Schlüsse, die auf Vorzeichen und Größe der Differenzen $q_h - q_k$ und $\mu_h - \mu_k$ beruhen, sind natürlich unsicher, da die Bestimmung der q_h und μ_h eine Beobachtung der Flüssigkeit bei völlig parallel orientierten Molekülen voraussetzt und eine solche ausgeschlossen ist. Immerhin sei erwähnt, daß bei einer Proportionalität der q_h und μ_h

$$\frac{1}{\mu q} [(q_2 - q_3)(\mu_2 - \mu_3) + \ldots] < 2$$

sein muß, und daß die Berechnung dieses Ausdruckes aus der KERR-Konstante bei Schwefelkohlenstoff und Benzol in der Tat Zahlen < 2 geliefert hat. —

Wenn nach obigem die von LANGEVIN vertretene Orientierungshypothese eine Reihe von Bestätigungen durch die Beobachtung erfahren hat, so muß doch betont werden, daß sie keinesfalls für alle Körper angenommen werden kann. Insbesondere versagt sie bei Kristallen, wo die Moleküle bereits orientiert sind, und ein Feld in der Richtung der Symmetrieachse daher nicht orientierend wirken kann.

Sind nun auch bei zentrisch symmetrischen Kristallen elektrische Doppelbrechungen noch nicht sicher nachgewiesen, und ist noch weniger für sie eine Sonderung des direkten vom indirekten Effekte (s. p. 289) durchgeführt, so liegen bezügliche Beobachtungen doch nach p. 314 f. bei azentrischen Kristallen vor.

Hier sind die Doppelbrechungen nicht dem Quadrat, sondern der Feldstärke selbst proportional, und um eine solche Wirkung zu ergeben, müssen die Moleküle ein permanentes elektrisches Moment besitzen. Bei den beiden azentrischen Kristallen, für welche eine direkte elektrooptische Wirkung am sichersten nachgewiesen ist (Natriumchlorat und Quarz), sind aber derartige Moleküle als

---

[1]) Diese Relation wird in dem Abschnitt über elektromagnetische Lichttheorie abgeleitet werden.

Bausteine zunächst undenkbar, weil beide Kristalle keine einzelne ausgezeichnete Richtung besitzen, der parallel die Momente der Moleküle liegen könnten. Auch der Ausweg, die „Bausteine“ aus mehreren (4 resp. 3) polaren und gegeneinander beweglichen Molekülen zusammengesetzt zu denken, erscheint kaum zulässig, da nicht ersichtlich ist, wie dann die Wärmebewegung der Feldwirkung entgegenarbeiten könnte.

Bislang muß man daher wohl neben der von LANGEVIN angenommenen Orientierung der Moleküle im Felde noch irgendeinen anderen Effekt des Feldes, etwa von der Art des in § 24 behandelten zulassen, um alle elektrooptischen Erscheinungen zu erklären.

29. Verfolgung spezieller Hypothesen.

Die Grundlagen, welche die statistische Mechanik liefert, sind von großer Allgemeinheit, insofern über die Wechselwirkung zwischen den Molekülen, welche den schließlichen mittleren Zustand bestimmen, nichts anderes vorausgesetzt wird, als daß sie denjenigen allgemeinen Regeln der Mechanik, die sich im HAMILTONschen Prinzip ausdrücken, genügen. Eben deshalb geben sie auch keinerlei Aufklärung über den speziellen Vorgang, der sich dauernd in dem Körper abspielt, während er der Wirkung des Feldes ausgesetzt ist und der schließlich das statistische Gleichgewicht herstellt. VOIGT[1]) hat sich deshalb bemüht, durch Verfolgung zweier verschiedener spezieller und einfachster Annahmen zu einer Anschauung dieser Vorgänge zu gelangen.

Die Annahme, welche sich am nächsten den sonst in der kinetischen Theorie physikalischer Vorgänge angewandten anschließt, geht dahin, daß der orientierenden Wirkung des Feldes die Zusammenstöße der Moleküle entgegenwirken. Damit diese ihrerseits eine drehende Wirkung ausüben, hat man die Moleküle, wenn man sie der Einfachheit halber wie gewöhnlich von Kugelform denkt, als rauh, als gleichsam mit Zähnen besetzt zu denken, welche innerhalb einer gewissen Periode des Vorganges Drehungen zu übertragen gestatten. Indem Moleküle mit allen möglichen relativen Translations- und Rotationsrichtungen zusammenstoßen, kann man den Stößen die Tendenz zur Wiederherstellung der „Unordnung“, die vor Einwirkung des Feldes herrschte, beilegen. Die denkbar einfachste Vorstellung ist dabei die, daß ein System von Stößen, an welchem alle Moleküle beteiligt sind, zur Wiederherstellung der Unordnung bereits ausreicht.

In diesem Falle ist also die durch das Feld bewirkte Orientierung bestimmt durch die Drehungen, welche die Moleküle zwischen zwei Zusammenstößen, also während der freien Flugdauer, im Felde erfahren. Die Bestimmung der infolge hiervon entstehenden Orientierung bietet keine Schwierigkeit, wenn man die Annahme macht, die Zeit τ sei so kurz, daß während derselben die Moleküle nur äußerst kleine Drehungen (sowohl durch ihre Wärmebewegung, als durch das Feld) erleiden. Das Resultat der Rechnung stimmt mit dem in den Formeln (77) bis (79) ausgedrückten überein bis auf das Auftreten eines Zahlenfaktors an q. Dieser Unterschied hat bei Flüssigkeiten geringere Tragweite, da der Faktor dort nicht weit von der Einheit abweicht; er gewinnt eine entscheidende Bedeutung bei Gasen, da er hier sehr groß wird und überdies die Zahl N der Moleküle der Volumeneinheit quadratisch im Nenner enthält, sich also mit dem Quadrat der Dichte indirekt proportional ändert. Bei Gasen sind nun nach p. 302 Beobachtungen bei verschiedener Dichte ausgeführt und sie widerstreiten dem aus der bez. Annahme folgenden Resultate. Demgemäß sind jedenfalls bei Gasen die diesen Rechnungen zugrunde gelegten Annahmen nicht zutreffend.

Die zweite von VOIGT verfolgte, diametral entgegengesetzte Annahme geht dahin, den Zusammenstößen eine merkliche direkte Einwirkung auf die Wieder-

[1]) W. VOIGT, Gött. Nachr. 1912, p. 832.

herstellung des ungeordneten Zustandes abzusprechen und in dieser Hinsicht nur die natürliche (thermische) Rotation der Moleküle heranzuziehen. Ein solcher Effekt würde eintreten, wenn die Zusammenstöße relativ selten wären — wie z. B. in einem sehr verdünnten Gase — und wenn der einzelne Stoß geringen Einfluß auf die Orientierung hätte — wie z. B. bei sehr glatten Kugeln.

Der Vorgang der Orientierung im Felde kommt nach dieser zweiten Annahme darauf hinaus, daß die ursprünglich gleichförmigen Rotationen der Moleküle sich im Felde in ungleichförmige verwandeln, vermöge deren die Moleküle in gewissen Orientierungen länger verweilen, als in anderen. Durch diese Bevorzugung gewisser Orientierungen vor anderen wird dann die Äolotropie der Moleküle ebenso optisch wirksam, wie das in § 26 auseinandergesetzt ist.

Die Rechnungen werden in diesem Falle weit schwieriger, weil hier die Rotation der Moleküle im Felde durch beliebig lange Zeiten verfolgt werden muß. Eine Durchführung ist nur in einem speziellen Fall gelungen, welcher aber den Wahrscheinlichkeitsschluß gestattet, daß das bei ihm gewonnene Resultat allgemeiner gilt. Dies Resultat besteht nun in einer Übereinstimmung mit den Formeln (77) bis (79) bis auf die Abweichung des Vorzeichens von q.

Dieses Vorzeichen ist nun allerdings nicht mit Sicherheit aus den Beobachtungen zu bestimmen, auch ist die Grundformel (58), welche die statistische Mechanik liefert, einigermaßen hypothetisch. In jedem Falle ist aber eine einwandfreie Ableitung der elektrooptischen Wirkungen aus einer speziellen Hypothese über den Mechanismus der Wechselwirkung zwischen den Molekülen nicht gelungen.

Pyroelektrizität und Piezoelektrizität.

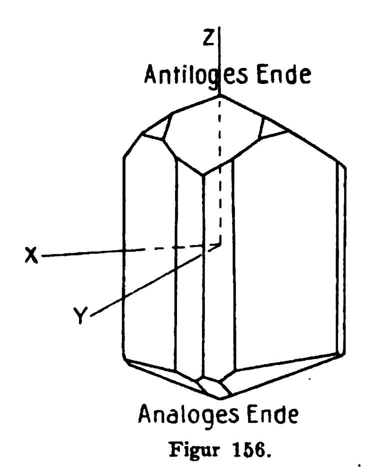
Von EDUARD RIECKE.

(Die Literatur ist bis November 1912 berücksichtigt).

I. Pyroelektrizität des Turmalins.

1. Fundamentalerscheinungen.

Im Jahre 1708 brachten holländische Kaufleute einen Halbedelstein, den Turmalin, mit aus Ceylon. Man entdeckte wohl durch Zufall die Tatsache, daß der erhitzte Turmalin Kohlenasche anzog und die angezogene bald wieder abstieß. Der Turmalin wurde daher von den Holländern als „Aschentrecker" bezeichnet. Später erkannte man, daß die beobachtete Erscheinung auf einer elektrischen Erregung des Turmalins beruht.



Figur 156.

Der Turmalin kristallisiert im hexagonalen System, und zwar gehört er der hemimorph-tetartoedrischen Gruppe an. Wir finden an ihm leicht eine reguläre sechsseitige Säule, sowie eine dreiseitige Säule, durch welche die abwechselnden Kanten der ersteren gerade abgestumpft werden; endlich ein Rhomboeder, dessen Flächen an dem einen Ende des Kristalls gerade über den Flächen, an dem anderen gerade über den Kanten der dreiseitigen Säule sich befinden (Figur 156). Wir bezeichnen das erstere als das analoge, das letztere als das antiloge Ende. Besonders deutlich tritt der Unterschied dann hervor, wenn die Flächen der sechsseitigen Säule völlig verschwinden. Die drei Ebenen, welche durch die Achse der beiden Säulen, die Hauptachse des Kristalls, senkrecht zu den Seiten der dreiseitigen Säule hindurchgehen, sind Symmetrieebenen.

Die Verteilung der elektrischen Ladung, welche bei der Abkühlung eines erhitzten Turmalins an seiner Oberfläche auftritt, hat KUNDT[1]) unmittelbar anschaulich gemacht mit Hilfe der LICHTENBERGschen Methode der Bestäubung. Ein Gemisch von Mennige- und Schwefelpulver wird durch ein Sieb von Baumwollfäden hindurchgetrieben; infolge der Reibung werden die Teilchen des Schwefels negativ, die Teilchen der Mennige positiv elektrisch. Es werden also die Schwefelteilchen angezogen von den positiv elektrischen Teilen der Oberfläche, die Mennigeteilchen von den negativ elektrischen. Jene bedecken sich mit dem weißen Schwefel, diese mit der roten Mennige. Wenn man den sich abkühlenden Turmalin in dieser Weise bestäubt, so wird das analoge Ende rot, das antiloge Ende weiß; beim Abkühlen wird somit das analoge Ende negativ, das antiloge positiv elektrisch. Elektrische Erregung tritt ebenso ein, wenn man einen abgekühlten Turmalin sich erwärmen läßt. Das Verhalten der beiden Enden kehrt sich dann aber um, das analoge Ende ist positiv, das antiloge negativ elektrisch.

[1]) A. KUNDT, Wied. Ann. 20. 592. 1883.

Bei der Ausführung des Abkühlungsversuches hängt man den Turmalin mit Hilfe einer Schlinge aus Kokonfaden im Inneren eines Trockenkastens auf, der auf eine konstante Temperatur, etwa von 120° erhitzt wird. Wenn er in seinem ganzen Innern die konstante Temperatur des Kastens angenommen hat, nimmt man ihn heraus, hängt ihn mit Hilfe der Kokonfadenschlinge frei auf, und läßt das Gemisch von Mennige- und Schwefelpulver aus dem Bestäuber von oben herab auf ihn fallen.

2. Permanente Elektrizität des Turmalins.

Zu quantitativen Untersuchungen über die pyroelektrische Erregung des Turmalins bieten sich zunächst zwei verschiedene, von GAUGAIN [1]) und von RIECKE [2]) herrührende Methoden dar. GAUGAIN umgibt die beiden Enden des Turmalins mit leitenden Hüllen; die eine davon verbindet er mit der Erde, die andere mit dem Knopfe eines Elektroskops. Dieses besteht aus einem einzigen vertikal herabhängenden Goldblatte, dem ein zur Erde abgeleiteter metallischer Konduktor gegenübergestellt wird. Sobald die bei der Abkühlung entwickelte Elektrizitätsmenge einen bestimmten von den Abmessungen des Elektroskops abhängenden Betrag erreicht hat, schlägt das Goldblatt an den abgeleiteten Konduktor an; es erfolgt eine Selbstentladung des Elektroskops. Die Zahl der während der ganzen Abkühlung stattfindenden Selbstentladungen gibt in einer allerdings willkürlichen Einheit die Gesamtmenge der entwickelten Elektrizität. Die Resultate der GAUGAINschen Untersuchungen sind in zwei von ihm aufgestellten Sätzen enthalten.

1. Die von einem Turmalin entwickelte Elektrizitätsmenge ist proportional seinem Querschnitt und unabhängig von seiner Länge.

2. Die Elektrizitätsmenge, welche ein Turmalin entwickelt, wenn seine Temperatur um eine gewisse Anzahl von Graden sinkt, ist unabhängig von der dazu erforderlichen Zeit.

Bei der von RIECKE benutzten Methode hängt man den Turmalin nach der Entfernung aus dem Trockenkasten frei über dem Knopfe eines Blattelektroskopes auf und verfolgt die Divergenz des letzteren. Im ersten Momente nach der Herausnahme des Turmalins beobachtet man nie eine solche. Sie entwickelt sich erst allmählich, steigt zu einem Maximum an, um dann wieder zu Null herabzusinken. Die Größe des Maximums und die Zeit seines Eintritts hängen ab von der anfänglichen Temperatur; von der Abkühlungsgeschwindigkeit und von der Leitfähigkeit, welche die Oberfläche des Turmalins und der ihn umgebende Raum besitzen. Der Einfluß der Leitfähigkeit tritt insbesondere in dem Wiederabfall der Ladung deutlich hervor. In vollkommen staubfreier, trockener und mäßig verdünnter Luft konnte die polare Ladung von Turmalinen, welche sich im Laufe von 36—60 Minuten bis auf $^1/_2$ Grad über die umgebende Luft abkühlten, noch nach 24—30 Stunden beobachtet werden [3]). Durch diese Beobachtung findet eine von WILLIAM THOMSON [4]) (Lord KELVIN) ausgesprochene Vermutung ihre Bestätigung. Nach ihr sollte der Turmalin ein permanent elektrischer Körper sein, ebenso wie ein Stahlmagnet ein permanent magnetischer. Die Masse des Turmalins sollte von Hause aus dieselbe Art von elektrischer Polarisation besitzen, wie sie bei einem Isolator durch äußere elektrische Kräfte hervorgerufen wird. Wir nehmen dementsprechend an, daß zu jedem Moleküle des Turmalins zwei elektrische Pole mit gleicher, aber entgegengesetzter Ladung gehören; ihre Verbindungslinie, die elektrische Achse des Moleküls sei parallel

[1]) GAUGAIN, Ann. de chim.-phys. **57**. 5. 1859.
[2]) RIECKE, Ann. d. Phys. u. Chem. **28**. 43. 1886.
[3]) RIECKE, Ann. d. Phys. u. Chem. **31**. 889. 1887.
[4]) MAXWELL, Treatise, Art. 58, p. 36.



mit der Hauptachse des Kristalls. Die Moleküle ordnen sich dann in Reihen oder Ketten parallel mit der Kristallachse. Im Innern stehen sich je zwei Pole mit entgegengesetzt gleicher Ladung unmittelbar gegenüber, so daß ihre Wirkungen nach außen hin sich wechselseitig kompensieren. Nur die in den Enden dieser Ketten an der Oberfläche des Turmalins liegenden Pole können nach außen wirken. Sie bilden scheinbare elektrische Ladungen der Flächen, durch welche die Turmalinsäule an ihrem analogen und ihrem antilogen Ende begrenzt wird. Wir bezeichnen diese Ladungen mit I, und nennen sie die äquivalenten Ladungen. Von ihnen wird aber nichts zu merken sein, wenn der Turmalin sich längere Zeit in einem Raume von konstanter Temperatur befunden hat. Infolge der Leitfähigkeit, welche die Turmalinoberfläche und die umgebende Luft immer bis zu einem gewissen Grade besitzen, lagert sich der Oberfläche des Turmalins von außen her eine elektrische Schichte auf, die wir mit A bezeichnen wollen. Ihre Dichte ist, an jeder Stelle entgegengesetzt gleich der Dichte von I; eine freie nach außen wirkende Ladung ist also nicht vorhanden. Der in einem Trockenkasten längere Zeit erhitzte Turmalin übt in der Tat, wie die Beobachtung lehrt, keine elektrische Wirkung aus. Wenn aber seine Temperatur sinkt, so ändert sich die Stärke der molekularen Elektrizität. Diese Änderung kann schon durch die Volumkontraktion und durch die veränderten Abstände der Moleküle bedingt sein, sie kann aber auch unmittelbar von der Temperaturänderung herrühren. Wie dem auch sei, jedenfalls erzeugt die Änderung der inneren molekularen Ladung eine entsprechende Änderung der äquivalenten Ladung I. Diese ist also eine Funktion der Temperatur t, und wir wollen den der Temperatur t entsprechenden Wert mit $I(t)$ bezeichnen. Die Dichte von I folgt ohne jede Verzögerung den Änderungen der molekularen Ladung. Das gleiche ist aber nicht der Fall bei der äußerlichen Oberflächenladung A; denn eine Änderung ist bei ihr, abgesehen von dem Einfluß, den die Flächenkontraktion auf die Dichte ausübt, nur möglich durch elektrische Strömungen an der Oberfläche des Turmalins oder in der umgebenden Luft. Wäre es möglich, diese Strömungen ganz zu verhindern, so könnte die Ladung A sich überhaupt nicht verändern. Während irgendeiner Phase der Abkühlung würde die Oberfläche des Turmalins eine freie elektrische Ladung F aufweisen, deren Dichte an jeder Stelle gleich sein würde der Differenz der Dichte von $I(t)$ und von A. Würde unter diesen Umständen der Turmalin von der Temperatur t_1 des Trockenkastens bis auf die Temperatur t_0 der umgebenden Luft sich abkühlen, so würde er schließlich eine konstante elektrische Ladung an den beiden Polen aufweisen, und diese wäre, wie man leicht sieht, gleich der Differenz der Ladungen $I(t_0)—I(t_1)$, d. h. gleich der Differenz der äquivalenten Ladungen bei den Temperaturen t_0 und t_1. Die Annahme, daß die Oberfläche des Turmalins und der umgebende Raum vollkommen isolieren, stellt einen Grenzfall dar, dem man sich bis auf einen gewissen Grad nähern, den man aber nie ganz erreichen kann. In Wirklichkeit entwickeln sich an der Oberfläche des Turmalins und in dem umgebenden Raume Leitungsströme, sobald die entgegengesetzten freien Elektrizitäten an den Enden des Turmalins hervortreten. Diese bedingen einen fortwährenden Verlust an freier Ladung. Im Anfange der Abkühlung überwiegt die Entwickelung der molekularen Elektrizität über den Verlust durch Leitung. Es kommt ein Moment, in dem sich Entwickelung und Verlust gerade das Gleichgewicht halten. In diesem Momente hat die freie Ladung des Turmalins ihr Maximum erreicht; von jetzt an überwiegt der Verlust an freier Elektrizität über die Entwickelung. Diese wird um so schwächer, je weiter der Turmalin sich abgekühlt hat, sie wird Null, wenn er die Temperatur seiner Umgebung erreicht hat. Die noch vorhandene freie Ladung verliert sich dann durch Leitung, und schließlich besitzt die Oberflächenschicht A an jeder Stelle wieder dieselbe, nur entgegengesetzte Dichte, wie die äquivalente Ladung I; die freie Ladung des

Turmalins ist damit verschwunden, und dieser erscheint von neuem als ein unelektrischer Körper.

3. Quantitative Beziehungen.

Wir wollen nun die im vorhergehenden entwickelten Vorstellungen in ein bestimmtes mathematisches Gewand zu kleiden suchen[1]). Die Turmalinsäule denken wir uns an ihren beiden Enden durch Flächen senkrecht zur Achse gegrade abgestumpft. Wir machen die Richtung der Achse, und zwar im Sinne vom analogen zum antilogen Ende zur X-Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems. Die Pole der elektrisch erregten Moleküle mögen so liegen, daß die Verbindungslinie vom negativen zum positiven Pol mit der Richtung der X-Achse übereinstimmt, daß also der positive Pol dem antilogen Ende zugewandt ist. Wir betrachten ein kleines Volumelement $dv = dx \cdot dy \cdot dz$. Das bei der Temperatur t in der Volumeinheit durch die molekulare Polarisation hervorgerufene elektrische Moment sei ε. Dann ist das in dem Volumelement dv vorhandene gleich $\varepsilon\, dx \cdot dy \cdot dz$. Man kann sich dieses Moment erzeugt denken durch zwei entgegengesetzte elektrische Ladungen von der Größe $\varepsilon\, dy \cdot dz$ auf den Endflächen des Elementes. Daraus folgt, daß die Dichten der äquivalenten Ladungen auf den Endflächen des Turmalins gleich ε sind, also gleich dem elektrischen Moment der Volumeinheit. Dabei liegt die positive elektrische Ladung auf dem antilogen Ende des Turmalins.

Die Temperatur der Luft sei t_0; der Temperaturüberschuß im Innern des Trockenkastens Θ; die Zeit rechnen wir von dem Momente an, in dem der Turmalin aus dem Trockenkasten herausgenommen wurde. Zur Zeit z sei der Temperaturüberschuß, den das Innere des Turmalins über die umgebende Luft besitzt, gleich ϑ. Dann ist:

$$\vartheta = \Theta e^{-az} .$$

Hier bedeutet a den Newtonschen Abkühlungskoeffizienten. Dieser hängt ab von der Oberfläche O des Turmalins, von seiner Masse M, seiner spezifischen Wärme c und von dem Koeffizienten der äußeren Wärmeleitung h, und zwar ist:

$$a = \frac{O h}{c M} .$$

Für die innerhalb der Zeit dz eintretende Abnahme der Temperatur ergibt sich:

$$d\vartheta = -a \Theta e^{-az} dz .$$

Wir gehen nun über zu der Betrachtung der Veränderung, welche die äquivalente Oberflächenladung des Turmalins während der Abkühlung erleidet. Dabei halten wir uns der Anschaulichkeit halber an die Verhältnisse des antilogen Endes. Zur Zeit z habe der Temperaturüberschuß den Wert ϑ; zugleich sei die elektrische Dichte auf der antilogen Endfläche des Turmalins gegeben durch ε. Wir grenzen im Innern des Turmalins eine bestimmte Zahl von benachbarten Molekülen ab, welche bei dem Temperaturüberschuß ϑ das Volumelement dv erfüllen. Das elektrische Moment dieses Volumelementes ist dann gegeben durch $\varepsilon\, dv$. Das Moment der Volumeinheit kann sich nun bei einer Veränderung der Temperatur aus einer dreifachen Ursache ändern. 1. Infolge einer Kontraktion oder Dilatation. 2. Infolge einer Einwirkung der Temperatur auf die Größe der molekularen elektrischen Momente. 3. Infolge der veränderten Kraft, welche jedes elektrische Molekül in dem Raume ausübt, der von einem Nachbarmolekül eingenommen wird.

---

[1]) Riecke, Ann. d. Phys. u. Chem. **28**. 43. 1886.



Wir betrachten zunächst den Einfluß der Kontraktion oder Dilatation. Der Ausdehnungskoeffizient des Turmalins in der Richtung der Hauptachse sei α_1, in der Richtung senkrecht dazu α_2. Steigt der Temperaturüberschuß um $d\vartheta$, so ist das neue von den abgegrenzten Molekülen erfüllte Volumen:

$$dv' = dv\{1 + (\alpha_1 + 2\alpha_2)d\vartheta\} .$$

In dem Volumen dv' ist dieselbe Zahl von Molekülen enthalten, wie zuvor in dv. Das elektrische Moment von dv' ist daher dasselbe wie das von dv. Ist also das elektrische Moment der Volumeinheit bei der Temperatur $\vartheta + d\vartheta$ gleich $\varepsilon + d\varepsilon'$, so gilt die Gleichung:

$$(\varepsilon + d\varepsilon')dv' = \varepsilon dv .$$

Daraus folgt:

$$d\varepsilon' = -(\alpha_1 + 2\alpha_2)\varepsilon dv .$$

Durch denselben Ausdruck wird auch der Zuwachs bestimmt, welchen die Dichte der positiven äquivalenten Ladung am antilogen Ende des Turmalins bei der Temperaturzunahme um $d\vartheta^0$ erfährt.

Mit Bezug auf die beiden anderen Ursachen wollen wir die Annahme machen, daß die bei der Temperaturzunahme um $d\vartheta$ eintretende Abnahme von ε proportional sei mit ε und mit $d\vartheta$. Wir wollen ferner annehmen, daß auch die durch die dritte Ursache bedingte Veränderung durch einen Ausdruck von derselben Form dargestellt werden könne. Wir fassen also die durch beide Ursachen bedingten Veränderungen von ε zusammen in dem Ausdruck:

$$d\varepsilon'' = -\beta\varepsilon d\vartheta .$$

Somit ist die ganze von den genannten Ursachen herrührende Zunahme der elektrischen Dichte ε gegeben durch:

$$d\varepsilon = -(\alpha_1 + \beta + 2\alpha_2)\varepsilon d\vartheta .$$

Daraus folgt:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{-(\alpha_1 + \beta + 2\alpha_2)\vartheta} .$$

Hier bedeutet ε_0 die Oberflächendichte, welche erreicht wird, wenn ϑ gleich 0 ist. Nun aber haben die Ausdehnungskoeffizienten α_1 und α_2 die Werte:

$$\alpha_1 = (7{,}810 + 0{,}0215\,t)10^{-6}$$
$$\alpha_2 = (3{,}081 + 0{,}0123\,t)10^{-6} ,$$

wo t die Temperatur in Graden Celsius bezeichnet. Setzen wir voraus, daß auch β von derselben Größenordnung sei, so folgt, daß der Exponent von e in dem Ausdrucke für ε immer nur einen sehr kleinen Wert haben wird. Wir erhalten daher:

$$\varepsilon = \varepsilon_0\{1 - (\alpha_1 + \beta + 2\alpha_2)\vartheta\}$$

und

$$d\varepsilon = -\varepsilon_0(\alpha_1 + \beta + 2\alpha_2)d\vartheta .$$

Wir gehen nun über zu der Betrachtung der kompensierenden Oberflächenschichte, die wir früher mit A bezeichnet haben. Ihre Dichte bei dem Temperaturüberschuß ϑ sei σ, wo σ einen negativen Wert haben muß. Nehmen wir in der Endfläche des Turmalins ein Oberflächenelement do, so ist die bei dem Tem-

peraturüberschuß ϑ auf ihm befindliche Elektrizitätsmenge gleich $\sigma\, do$. Steigt der Temperaturüberschuß um $d\vartheta$, so dehnt sich das Element do aus auf die Fläche:

$$do' = \{1 + 2\,\alpha_2\, d\vartheta\}\, do \quad .$$

Bezeichnen wir die Oberflächendichte bei der Temperatur $\vartheta + d\vartheta$ mit $\sigma + d\sigma'$, so ist:

$$(\sigma + d\sigma')\, do' = \sigma\, do \quad ,$$

woraus

$$d\sigma' = -\,2\,\alpha_2\,\sigma\, d\vartheta \quad .$$

Die Dichte der kompensierenden Schicht ändert sich aber noch aus einem anderen Grunde. Wir können uns vorstellen, daß die Zerstreuung der freien positiven Elektrizität durch einen Strom negativer Elektrizität nach dem antilogen Ende des Turmalins verursacht werde. Der Zerstreuung entspricht dann eine Vergrößerung der Dichte der kompensierenden Ladung. Bezeichnen wir diese absolut genommen mit $d\sigma''$, so ist:

$$d\sigma'' = q\,\eta\, dz \quad ,$$

wo q den Zerstreuungskoeffizienten, η die Dichte der freien Elektrizität und dz die Zeit, innerhalb deren der Zuwachs eintritt, bezeichnet. Der ganze Zuwachs, den die Dichte der kompensierenden Ladung in der Zeit dz gewinnt, ist somit gegeben durch:

$$d\sigma = -\,2\,\alpha_2\,\sigma\, d\vartheta + q\,\eta\, dz \quad .$$

Für die freie Elektrizität aber gelten die Gleichungen:

$$\eta = \varepsilon - \sigma \quad \text{und} \quad d\eta = d\varepsilon - d\sigma \quad .$$

Setzen wir für $d\xi$ den zuerst angegebenen, allgemeinen Ausdruck, für $d\sigma$ den gefundenen Wert ein, so ergibt sich:

$$d\eta = d\varepsilon - d\sigma = -\,(\alpha_1 + \beta)\,\varepsilon\, d\vartheta - 2\,\alpha_2\,\eta\, d\vartheta - q\,\eta\, dz \quad .$$

Vernachlässigen wir die höheren Potenzen von α_1 und β, so können wir in dem ersten Gliede der rechten Seite ε ersetzen durch ε_0. Es ist ferner:

$$d\vartheta = -\,a\,\Theta\, e^{-az}\, dz \quad .$$

Somit ergibt sich schließlich die Formel:

$$\frac{d\eta}{dz} + (q - 2\,\alpha_2\, a\,\Theta\, e^{-az}) \times \eta = (\alpha_1 + \beta)\, a\,\Theta\,\varepsilon_0\, e^{-az} \quad .$$

Um die Gleichung etwas einfacher schreiben zu können, führen wir abkürzende Bezeichnungen ein. Wir setzen:

$$2\,\alpha_2\,\Theta\, e^{-az} = x \quad \text{und} \quad (\alpha_1 + \beta)\, a\,\Theta\,\varepsilon_0 = A \quad .$$

Dann wird:

$$\frac{dx}{dz} = -\,a\,x$$

und

$$\frac{d\eta}{dz} + (q - a\,x)\,\eta = A\, e^{-az} \quad .$$

Um die Gleichung zu lösen, setzen wir:

$$\eta = Y e^{-qz-x} \quad ,$$

wo Y eine Funktion von z sein soll. Es wird dann:

$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{dY}{dz} e^{-qz-x} - (q - ax)\eta \quad .$$

Setzen wir diesen Wert in die Differentialgleichung ein, so ergibt sich:

$$\frac{dY}{dz} \cdot e^{-qz-x} = A e^{-az}$$

$$\frac{dY}{dz} = A e^{-(a-q)z} e^{x} \quad ;$$

oder, wenn wir e^x nach Potenzen von x entwickeln:

$$\frac{dY}{dz} = A e^{-(a-q)z} \left\{ 1 + x + \frac{x^2}{2} \right\} \quad .$$

Daraus folgt:

$$\frac{Y}{A} = \int e^{-(a-q)z} dz + \int e^{-(a-q)z} x \, dz + \frac{1}{2} \int e^{-(a-q)z} x^2 dz + C \quad ,$$

wo C eine Integrationskonstante bezeichnet. Setzen wir hier für x und x^2 die Werte:

$$x = 2\alpha_2 \Theta e^{-az}$$

$$x^2 = (2\alpha_2 \Theta)^2 e^{-2az} \quad ,$$

so wird:

$$\frac{Y}{A} = \int e^{-(a-q)z} dz + 2\alpha_2 \Theta \int e^{-(2a-q)z} dz + \frac{1}{2} (2\alpha_2 \Theta)^2 \int e^{-(3a-q)z} dz + C \quad ;$$

oder wenn wir

$$2\alpha_2 \Theta = x_0$$

setzen,

$$\frac{Y}{A} = C - \frac{1}{a-q} e^{-(a-q)z} - \frac{x_0}{2a-q} e^{-(2a-q)z} - \frac{x_0^2}{2(3a-q)} e^{-(3a-q)z} \quad .$$

Setzen wir diesen Wert ein in der Formel

$$\frac{\eta}{A} = \frac{Y}{A} e^{-qz-x} \quad ,$$

so wird:

$$\frac{\eta}{A} = C e^{-qz-x} - \frac{1}{a-q} e^{-az-x} - \frac{x_0}{2a-q} e^{-2az-x} - \frac{x_0^2}{2(3a-q)} e^{-3az-x} \quad .$$

Nun muß für $z = 0$ auch η gleich 0 sein; wir erhalten somit zur Bestimmung der Integrationskonstanten C die Gleichung:

$$C = \frac{1}{a-q} + \frac{x_0}{2a-q} + \frac{x_0^2}{2(3a-q)} \quad .$$

Damit ergibt sich dann:

$$\frac{\eta}{A} = e^{-qz}\left\{\frac{1}{a-q} + \frac{x_0}{2a-q} + \frac{x_0^2}{2(3a-q)}\right\}e^{-x}$$
$$- e^{-az}\left\{\frac{1}{a-q} + \frac{x_0}{2a-q}e^{-az} + \frac{x_0^2}{2(3a-q)}e^{-2az}\right\}e^{-x}$$

oder

$$\frac{\eta}{A} = e^{-qz}\left\{\frac{1}{a-q} + \frac{x_0}{2a-q} + \frac{x_0^2}{2(3a-q)}\right\}e^{-x}$$
$$- e^{-az}\left\{\frac{1}{a-q} + \frac{x}{2a-q} + \frac{x^2}{2(3a-q)}\right\}e^{-x} \quad .$$

Unter der Voraussetzung, daß der Wert von α_2 klein ist im Verhältnis mit den Werten a und q, kann man sich mit den ersten Gliedern der Reihen begnügen, und erhält dann den einfachen Ausdruck:

$$\eta = A\frac{e^{-az} - e^{-qz}}{q-a} \quad .$$

η ist dann gleich 0 für $z = 0$ und $z = \infty$. Der Maximalwert η_m tritt ein zur Zeit:

$$z_m = \frac{\log q - \log a}{q-a} \tag{1}$$

und ist gegeben durch:

$$\eta_m = A\left\{\frac{a^a}{q^q}\right\}^{\frac{1}{q-a}} \quad . \tag{2}$$

Rechnen wir die Zeit von dem Augenblicke an, in welchem die Dichte der freien Elektrizität diesen Maximalwert erreicht, so erhalten wir die Gleichung:

$$\eta = \eta_m\frac{q\,e^{-az} - a\,e^{-qz}}{q-a} \quad . \tag{3}$$

Von besonderem Interesse ist der Fall, daß der Einfluß der Leitfähigkeit q vernachlässigt werden kann. Rechnen wir unter diesen Umständen die Zeit wieder von dem Beginne der Abkühlung an, so ergibt sich aus Formel (1):

$$\eta = \frac{A}{a}(1 - e^{-az}) \quad .$$

A/a bezeichnet dann den Maximalwert H, welchem die Dichte der freien Ladung mit wachsender Zeit zustrebt. Führen wir diese maximale Dichte in unserer Formel ein, so erhalten wir:

$$\eta = H(1 - e^{-az}) \quad . \tag{4}$$

Bestimmt man aus den Beobachtungen den Wert von a, so kann man durch rein elektrische Messungen den Abkühlungskoeffizienten bestimmen, da ja nach dem früheren:

$$a = \frac{O\,h}{c\,M} \quad .$$

H ist gegeben durch:

$$\frac{A}{a} = (\alpha_1 + \beta)\,\Theta\,\varepsilon_0 = H \quad .$$

Die maximale Dichte ist also proportional mit der Temperaturdifferenz zwischen Trockenkasten und Luft, und proportional mit dem molekularen elektrischen Momente der Volumeinheit.

Besonders wichtig ist noch der Umstand, daß man diese maximale Dichte H auch aus dem Werte von η_m in Formel (3) ableiten kann. Es war nämlich nach Formel (2):

$$\eta_m = A \left\{\frac{a^a}{q^q}\right\}^{\frac{1}{q-a}} \quad .$$

Ist η_m beobachtet, und sind a und q aus den Beobachtungen berechnet, so ergibt sich aus der Formel (2) der Wert von A. Es ist aber:

$$H = \frac{A}{a} \quad .$$

Sind A und a bekannt, so ist auch H gegeben.

4. Experimentelle Prüfung der Theorie.

Eine Prüfung der Gleichung (3), welche sich auf die bei freier Abkühlung eines Turmalins entwickelte Ladung bezieht, ergibt sich durch Beobachtungen, welche mit einem großen und wohlausgebildeten Kristalle von SNARUM angestellt wurden. Aus den Beobachtungen folgt unmittelbar der Wert des Verhältnisses η / η_m in seiner Abhängigkeit von der Zeit z. Die Berechnung von q und a erfolgt auf Grund der Methoden, welche der Verfasser in einer in den Abhandlungen der Göttinger Gesellschaft der Wissenschaften vom Jahre 1883 enthaltenen Arbeit „Zur Lehre von der aperiodischen Dämpfung und zur Galvanometrie" mitgeteilt hat. Es sind dabei drei verschiedene Beobachtungsreihen benutzt worden. Die folgenden Tabellen enthalten eine Zusammenstellung der bei der Berechnung erhaltenen Resultate. Über jeder Tabelle ist das der Rechnung zugrunde gelegte Verhältnis von a und q angegeben. Die Tabellen selber enthalten zunächst die Zeit, welche von dem Momente der maximalen Ladung an gerechnet ist, sodann sind angegeben: die beobachteten Werte von η / η_m und die daraus berechneten Werte von q, sowie von η / η_m.

Bei den beiden ersten Tabellen ist die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten von η / η_m im allgemeinen eine recht gute. Nicht ganz so gut bei der Tabelle III. Es erklärt sich dies dadurch, daß q hier während der Beobachtung andauernd zunimmt, daß also die Isolation des Turmalins mit der Zeit sich mehr und mehr verschlechterte. Den berechneten Werten von η / η_m liegt der konstante Mittelwert von q zugrunde.

Bei den ansteigenden Ästen der Kurven, durch welche η / η_m in seiner Abhängigkeit von der Zeit dargestellt wird, kann man nicht dieselben Werte von q und a benutzen, wie bei den im vorhergehenden betrachteten absteigenden Ästen. Es rührt dies einmal davon her, daß die Oberfläche des Turmalins bei den anfänglichen hohen Temperaturen ein größeres Isolationsvermögen besitzt. Außerdem aber dürfte für den Beginn der Abkühlung auch das NEWTONsche Gesetz keine Geltung haben.

Tabelle I.

$a = 0{,}577 \cdot q.$

z	η/η_m beobachtet	q	η/η_m berechnet
0	1,00		1,00
2	1,00		0,98
4	0,95	0,1143	0,96
6	0,90		0,91
8	0,88	0,0968	0,86
10	0,80		0,81
12	0,78	0,0968	0,75
14	0,74		0,69
16	0,63	0,1074	0,64
18	0,57		0,58
20	0,53	0,1074	0,54
22	0,50		0,48
24	0,43	0,1074	0,44
26	0,39		0,40
28	0,33	0,1030	0,36
30	0,28		0,33
32	0,26	0,1134	0,29
34	0,26		0,26
36	0,22	0,1100	0,24

Mittelwerte: $q = 0{,}1052$
$a = 0{,}0607$

Tabelle II.

$a = 0{,}577 \cdot q.$

z	η/η_m beobachtet	q	η/η_m berechnet
0	1,00		1,00
1	1,00		0,99
3	0,98	0,0654	0,97
5	0,94		0,94
7	0,89	0,1038	0,89
9	0,83		0,84
11	0,78	0,1058	0,79
13	0,74		0,73
15	0,69	0,1001	0,67
17	0,63		0,62
19	0,57	0,1043	0,57
21	0,52		0,52
23	0,48	0,1029	0,47
25	0,43		0,43
27	0,39	0,1041	0,39
29	0,35		0,35
31	0,30	0,1070	0,32
33	0,28		0,29

Mittelwerte: $q = 0{,}1040$
$a = 0{,}0601$

Tabelle III.

$a = 0{,}577 \cdot q.$

z	η/η_m beobachtet	q	η/η_m berechnet	z	η/η_m beobachtet	q	η/η_m berechnet
0	0,98		1,00	20	0,51	0,1119	0,52
2	1,00		0,98	22	0,45		0,47
4	0,96	0,0985	0,96	24	0,39	0,1174	0,42
6	0,91		0,91	26	0,33		0,38
6	0,90	0,0861	0,86	28	0,30	0,1197	0,34
10	0,83		0,80	30	0,26		0,31
12	0,77	0,1004	0,74	32	0,23	0,1215	0,28
14	0,70		0,68	34	0,21		0,25
16	0,63	0,1077	0,62	36	0,17	0,1224	0,22
18	0,57		6,57				

Mittelwerte: $q = 0{,}1095$
$a = 0{,}0682$

Die Konstante a hängt nach dem früheren mit dem Koeffizienten der äußeren Wärmeleitfähigkeit h durch die Gleichung zusammen:

$$a = \frac{O h}{c M} .$$

Sind also Oberfläche, Masse und spezifische Wärme des Turmalins bekannt, so ergiebt sich aus a der Koeffizient der äußeren Wärmeleitung. Die Werte von q, a und h, welche sich aus den drei Beobachtungsreihen ergaben, sind im folgenden zusammengestellt.

q	a	h
0,1052	0,0607	0,0196
0,1040	0,0601	0,0194
0,1095	0,0632	0,0204

Zur Prüfung der Gleichung (4) wurde die Methode von GAUGAIN angewandt; dabei ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie. Es möge das erläutert werden durch Mitteilung einiger Beobachtungen mit vier brasilianischen Turmalinen, welche mit B_3, B_4, B_5, B_6 bezeichnet werden. Bei jedem Turmalin sind angegeben: Die Temperatur des Trockenkastens t_1, der Wert der Konstanten a und der Wert von H. Die erste Kolumne enthält die Differenzen zwischen H und dem beobachteten Werte von η, die folgenden Kolumnen die für die einzelnen Turmaline mit Hilfe der Konstanten H und a berechneten Werte von $H - \eta$.

Tabelle IV.

	B_3	B_4	B_5	B_6
t_1	170,2	176,2	176,7	176,4
a	0,249	0,239	0,227	0,290
H	46,2	50,2	56,0	40,3
beobachtet	berechnet			
1	1,4	1,0	1,5	0,8
3	3,3	2,6	3,4	2,6
5	5,4	4,9	5,3	4,7
7	7,6	7,0	7,1	6,7
9	9,4	9,1	9,0	9,0
11	11,3	11,2	10,8	11,3
13	13,2	13,1	13,0	13,2
15	15,0	15,1	14,9	15,3
17	16,8	17,1	16,7	17,3
19	18,8	19,2	18,7	19,1
21	20,7	21,2	20,7	21,0
23	22,8	23,1	22,6	23,0
25	24,7	25,0	25,4	24,9
27	26,7	26,9		26,7
29	28,8	28,8	29,3	28,6
31	30,8	30,8	31,3	31,0
33	32,8	32,7	33,5	33,0
35	34,8	34,8	35,4	35,0
37	37,0	36,8	37,3	37,0
39	39,2		39,3	38,8
41	41,2	40,8	41,3	
43	43,1	42,7	43,1	
45	45,0	44,8	45,1	

Eine noch bessere Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung zeigen die in Tabelle V zusammengestellten Messungen an einem schwarzen Kristalle von Mursinsk.

Tabelle V.

t_1	124,7	84,4	107,5	110,0
a	0,215	0,216	0,223	0,217
H	40,1	25,5	39,1	49,2
beobachtet	berechnet			
2	1,9	2,4	2,5	2,2
4	4,0	4,1	4,3	4,2
6	6,6	6,0	6,0	6,3
8	8,0	8,0	8,1	8,4
10	10,0	10,0	10,0	10,3
12	12,0	12,0	12,0	12,2
14	14,0	14,0	14,0	14,1
16	16,1	16,0	16,0	16.0

Tabelle V (Fortsetzung).

18		18,0	18,0	18,1
20	19,9	20,0	20,0	20,1
22	22,1	21,8	22,0	22,0
24	24,0	23,6	24,0	23,8
26	26,0		26,0	25,7
28	27,9		28,0	27,8
30	29,9		30,0	29,9
32	31,9		32,0	31,9
34	33,9		33,9	34,0
36	35,7		35,6	36,1
38	37,5		37,3	38,0
40				40,0

Bei manchen Turmalinen tritt eine Abweichung von dem durch Formel (4) dargestellten Gesetz ein. Die ersten Selbstentladungen des GAUGAINschen Elektroskops erleiden eine größere oder kleinere Verzögerung. Später aber folgt die Entwicklung der Elektrizität dem durch Formel (4) gegebenen Gesetze. Die Erscheinung erklärt sich durch eine gewisse Leitfähigkeit des betreffenden Turmalines, welche erst bei etwas tieferen Temperaturen verschwindet.

Eine letzte Reihe von experimentellen Resultaten bezieht sich auf die Abhängigkeit des Momentes H von der Temperatur. Nach Gleichung (5) sollte H eine lineare Funktion des Temperaturüberschusses Θ sein. Aus den im folgenden mitgeteilten Resultaten der Beobachtung ergibt sich, daß dies nur näherungsweise der Fall ist. Das Moment H wurde bestimmt mit Hilfe der Gleichung:

$$H = \frac{A}{a} \, .$$

A wurde berechnet nach Gleichung (2) aus der beobachteten maximalen Dichte η_m. Mit Hilfe einer Eichung des zu den Beobachtungen dienenden Elektroskops wurde η_m in absolutem elektrostatischem Maße bestimmt. Die Rechnung gab dann auch den Wert von H in demselben Maße. Die Resultate der Rechnung sind für einige Turmaline im folgenden zusammengestellt.

Turmaline von Brasilien.

$$\left.\begin{aligned}
H_1 &= 1{,}39\ \Theta + 0{,}0022\ \Theta^2 \\
H_3 &= 1{,}33\ \Theta + 0{,}0046\ \Theta^2 \\
H_4 &= 1{,}18\ \Theta + 0{,}0051\ \Theta^2 \\
H_5 &= 0{,}70\ \Theta + 0{,}0084\ \Theta^2 \\
H_6 &= 1{,}04\ \Theta + 0{,}0056\ \Theta^2
\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

II. Piezoelektrische Erscheinungen.

5. Fundamentalerscheinungen.

Die Anschauungen, zu welchen die Erscheinung der Pyroelektrizität geführt hat, werden ergänzt und im wesentlichen bestätigt durch die Entdeckung CURIES[1]), daß auch rein mechanische Kompression oder Dilatation beim Turmalin und bei anderen hemimorphen Kristallen mit einer elektrischen Erregung verbunden ist.

Um diese sogenannte Piezoelektrizität beim Turmalin nachzuweisen, schneiden wir aus einem Kristall ein Prisma, dessen Längskanten der Hauptachse parallel sein mögen. Diese stellen wir auf eine nach der Erde abgeleitete Metallplatte, und bedecken seine obere Fläche mit einer Metallscheibe M, von welcher ein Draht zu dem isolierten Quadrantenpaar eines THOMSONschen Elektrometers führt. Die Platte M ist mit einer Vorrichtung verbunden, mittelst welcher man

[1]) P. u. J. CURIE, C. R. T. 91. 294. 1880. — P. CURIE, Oeuvres, Paris 1908, p. 6

die obere Fläche des Kristallprismas einem beliebigen Druck unterwerfen kann, natürlich ohne daß die Isolation von M und dem damit verbundenen Quadrantenpaare irgendwie gestört wird[1]. Um den Versuch auszuführen, leiten wir die Platte M zuerst gleichfalls nach der Erde ab, so daß die Nadel des Elektrometers in ihre Nullage sich einstellt. Wenn wir die Isolation wiederherstellen und nun den Turmalin belasten, so erfolgt ein Ausschlag der Nadel, als Zeichen einer elektrischen Ladung der oberen Endfläche. Wir leiten nun, während die Belastung bleibt, die Platte M von neuem ab, und führen dadurch die Nadel des Elektrometers wieder in die Nullstellung zurück. Heben wir nach hergestellter Isolation die Belastung auf, so erfolgt ein Ausschlag nach der entgegengesetzten Seite. Diese Beobachtung wurde von den CURIES erweitert durch eine zweite wichtige Entdeckung. Wir schneiden aus einem Turmalin ein rechtwinkliges Prisma; seine Längskanten seien wieder parallel der Hauptachse des Turmalins. Die Endflächen stehen zu der Hauptachse senkrecht, das eine Paar der Seitenflächen sei parallel mit einer Fläche der dreiseitigen Säule. Der Mittelpunkt des Prismas sei O; wir ziehen von ihm aus drei zueinander senkrechte Achsen; die erste OZ parallel mit der Hauptachse des Turmalins, die zweite OY senkrecht zu den einer Seite der dreiseitigen Säule parallelen Flächen, die dritte OX steht dann senkrecht auf dem zweiten Paar der Seitenflächen des Prismas. Seine Kanten, welche den drei zueinander senkrechten Achsen parallel laufen, seien a, b, c; die Flächen des Prismas mögen dann bezeichnet werden durch ihre Inhalte bc, ca, ab. Wenn wir nun auf die Fläche bc einen Druck ausüben, so ergibt sich eine elektrische Ladung auf den Endflächen ab. Sie entspricht nach dem früheren einem in der Volumeinheit erregten elektrischen Momente, dessen Achse parallel ist mit OZ. Es ergibt sich aber außerdem noch eine Ladung auf den Flächen ac, welche der Seite der dreiseitigen Säule parallel sind; sie entspricht einem elektrischen Momente in der Richtung der Achse OY.

Die genauere Untersuchung zeigt, daß bei Kompression in der Richtung der Hauptachse die Ladung der Endflächen dieselbe ist, wie bei der Abkühlung, bei Dilatation dieselbe, wie bei Erwärmung. Diese Übereinstimmung macht es wahrscheinlich, daß die innere Polarisation des Turmalins der Hauptsache nach von den molekularen Verschiebungen abhängt, den Dilatationen und Kontraktionen, welche in seinem Inneren ebenso durch Temperaturänderungen, wie durch Zug oder Druck bewirkt werden können. Von diesem Standpunkte aus würden die pyroelektrischen Erscheinungen im wesentlichen nur einen speziellen Fall der allgemeineren piezoelektrischen repräsentieren. Seine Richtigkeit kann nur an der Hand eines theoretischen Leitfadens geprüft werden, der die vermuteten Beziehungen der beiden Erscheinungsklassen in bestimmten Gesetzen zum Ausdruck bringt. Ein solcher Leitfaden wurde zuerst von W. VOIGT[2]) gegeben.

6. Phänomenologische Theorie der piezoelektrischen Erscheinungen von Voigt; die piezoelektrischen Konstanten.

Der elektrische Zustand an einer bestimmten Stelle im Inneren eines Kristalles wird charakterisiert durch die Komponenten p_1, p_2, p_3, des auf die Volumeinheit bezogenen elektrischen Momentes. Andererseits wird die Deformation des Kristalles an derselben Stelle bestimmt durch die drei Dilatationen x_x, y_y, z_z und die drei Winkeländerungen y_z, z_x, x_y.

Bei gewissen Kristallen kann vermöge ihrer besonderen Symmetrieverhältnisse von Haus aus ein permanentes elektrisches Moment vorhanden sein, wie z. B. beim Turmalin. Die Komponenten des auf die Volumeinheit bezogenen

[1]) RIECKE u. VOIGT, Ann. d. Phys. u. Chem. **45**. 523. 1892.
[2]) W. VOIGT, Gött. Abh. 1890.



elektrischen Momentes nach den Koordinatenachsen seien a_0, b_0, c_0. Ihre Wirkungen werden stets kompensiert durch eine äußerlich aufgelagerte Schichte von entgegengesetztem Zeichen, so daß die Momente a_0, b_0, c_0 der unmittelbaren Beobachtung sich entziehen. Wird der Kristall einer Deformation unterworfen, so nehmen die Momente der Volumeinheit neue Werte a, b, c an; die Differenzen $a - a_0$, $b - b_0$, $c - c_0$ wirken dann wenigstens im ersten Momente nach der Deformation in voller Stärke nach außen und entsprechen, abgesehen von gewissen Korrektionen, den beobachteten piezoelektrischen Momenten:

$$p_1 = a - a_0 \qquad p_2 = b - b_0 \qquad p_3 = c - c_0 \quad .$$

Bei einer großen Zahl von Kristallen folgt übrigens aus den Symmetrieverhältnissen, daß ein permanentes elektrisches Moment im undeformierten Zustande nicht vorhanden sein kann. Bei all diesen Kristallen sind also die Komponenten a_0, b_0, c_0 gleich null. Die beobachteten piezoelektrischen Momente sind somit unter allen Umständen identisch mit den durch die Deformation neu erzeugten. Nun folgt aus den Beobachtungen, daß die elektrischen Momente mit dem Sinne der Deformation sich umkehren. Beschränkt man sich, wie das ja auch in der Elastizitätstheorie gebräuchlich ist, auf den Fall kleiner Deformationen, so kann man zwischen den Komponenten des in der Volumeinheit erregten elektrischen Momentes und den Deformationsgrößen lineare Beziehungen von folgender Form annehmen:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= \varepsilon_{11} x_x + \varepsilon_{12} y_y + \varepsilon_{13} z_z + \varepsilon_{14} y_z + \varepsilon_{15} z_x + \varepsilon_{16} x_y \\ p_2 &= \varepsilon_{21} x_x + \varepsilon_{22} y_y + \varepsilon_{23} z_z + \varepsilon_{24} y_z + \varepsilon_{25} z_x + \varepsilon_{26} x_y \\ p_3 &= \varepsilon_{31} x_x + \varepsilon_{32} y_y + \varepsilon_{33} z_z + \varepsilon_{34} y_z + \varepsilon_{35} z_x + \varepsilon_{36} x_y \quad . \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

In diesen Formeln bezeichnen wir die Koeffizienten ε als die piezoelektrischen Konstanten. Ihre Werte hängen ab von der individuellen Natur des betrachteten Kristalles, außerdem aber auch von der Lage, welche das Koordinatensystem im Inneren des Kristalles besitzt. Bei allen Kristallen, welche irgendwelche Symmetrieelemente besitzen, reduziert sich die Anzahl der Konstanten, sobald man die Lage des Koordinatensystems den Symmetrieeigenschaften des Kristalles entsprechend wählt.

Es soll hier nicht darauf eingegangen werden, welche Beziehungen für die Konstanten aus der Einführung einzelner Symmetriebedingungen sich ergeben. Die dabei zu erfüllende Forderung ist immer die, daß für gleichwertige Koordinatensysteme gleiche Formeln für die piezoelektrischen Momente sich ergeben müssen. Es handelt sich also im wesentlichen um Aufgaben der Koordinatentransformation, welche für die physikalische Betrachtung kein unmittelbares Interesse besitzen. Die folgenden Schemata geben Zusammenstellungen der piezoelektrischen Konstanten für alle diejenigen Gruppen der verschiedenen Kristallsysteme, bei welchen piezoelektrische Erregung vermöge der Symmetrieverhältnisse als möglich sich erweist[1]). Kristalle mit zentrischer Symmetrie kommen daher in der Zusammenstellung nicht vor.

I. Triklines System.

1. Hemiedrische Gruppe:

$$\begin{matrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} & \varepsilon_{14} & \varepsilon_{15} & \varepsilon_{16} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{24} & \varepsilon_{25} & \varepsilon_{26} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} & \varepsilon_{34} & \varepsilon_{35} & \varepsilon_{36} \end{matrix}$$

[1]) Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig 1910. p. 829.

II. Monoklines System.

2. Hemimorphe Gruppe (A_z^2):

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{14} & \varepsilon_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{24} & \varepsilon_{25} & 0 \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} & 0 & 0 & \varepsilon_{36} \end{matrix}$$

3. Hemiedrische Gruppe (E_z):

$$\begin{matrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} & 0 & 0 & \varepsilon_{16} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} & 0 & 0 & \varepsilon_{26} \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{34} & \varepsilon_{35} & 0 \end{matrix}$$

III. Rhombisches System.

4. Hemimorphe Gruppe $(A_z^2\, E_x)$:

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{24} & 0 & 0 \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$$

5. Hemiedrische Gruppe $(A_z^2\, A_x^2)$:

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{36} \end{matrix}$$

IV. Quadratisches System.

6. Hemimorph-hemiedrische Gruppe $(A_z^4\, E_x)$:

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{15} & 0 & 0 \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{31} & \varepsilon_{33} & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$$

7. Trapezoedrisch-hemiedrische Gruppe $(A_z^4\, A_x^2)$:

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\varepsilon_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$$

8. Hemimorph-tetartoedrische Gruppe (A_z^4):

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{14} & \varepsilon_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{15} & -\varepsilon_{14} & 0 \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{31} & \varepsilon_{33} & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$$

9. Sphenoidisch-hemiedrische Gruppe $(A_z^2,\ A_x^2 = A_y^2)$:

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{36} \end{matrix}$$

10. Sphenoidisch-tetartoedrische Gruppe $(\bar{A}_z^2)$:

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{14} & \varepsilon_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\varepsilon_{15} & \varepsilon_{14} & 0 \\ \varepsilon_{31} & -\varepsilon_{31} & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{36} \end{matrix}$$

V. Hexagonales System.

11. Hemimorph-hemiedrische Gruppe $(A_z^6\, E_x)$:

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{15} & 0 & 0 \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{31} & \varepsilon_{33} & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$$

12. Trapezoedrisch-hemiedrische Gruppe $(A_z^6 A_x^2 A_y^2)$:

$$\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\varepsilon_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

13. Erste hemimorph-tetartoedrische Gruppe (A_z^6):

$$\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{14} & \varepsilon_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{15} & -\varepsilon_{14} & 0 \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{31} & \varepsilon_{33} & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

14. Sphenoidisch-hemiedrische Gruppe $(A_z^3 A_x^2 E_z)$:

$$\begin{array}{cccccc} \varepsilon_{11} & -\varepsilon_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\varepsilon_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

15. Sphenoidisch-tetartoedrische Gruppe $(A_z^3 E_z)$:

$$\begin{array}{cccccc} \varepsilon_{11} & -\varepsilon_{11} & 0 & 0 & 0 & -\varepsilon_{22} \\ -\varepsilon_{22} & \varepsilon_{22} & 0 & 0 & 0 & -\varepsilon_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

16. Zweite hemimorph-tetartoedrische Gruppe $(A_z^3 E_x)$:

$$\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{15} & -\varepsilon_{22} \\ -\varepsilon_{22} & \varepsilon_{22} & 0 & \varepsilon_{15} & 0 & 0 \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{31} & \varepsilon_{33} & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

17. Trapezoedrisch-tetartoedrische Gruppe $(A_z^3 A_x^2)$:

$$\begin{array}{cccccc} \varepsilon_{11} & -\varepsilon_{11} & 0 & \varepsilon_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\varepsilon_{14} & -\varepsilon_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

18. Ogdoedrische Gruppe (A_z^3):

$$\begin{array}{cccccc} \varepsilon_{11} & -\varepsilon_{11} & 0 & \varepsilon_{14} & \varepsilon_{15} & -\varepsilon_{22} \\ -\varepsilon_{22} & +\varepsilon_{22} & 0 & \varepsilon_{15} & -\varepsilon_{14} & -\varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{31} & \varepsilon_{33} & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

VI. Reguläres System.

19. Tetraedrisch-hemiedrische Gruppe $(A_x^2 = A_y^2 = A_z^2)$:

$$\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{14} \end{array}$$

20. Tetartoedrische Gruppe $(A_x^2 = A_y^2 = A_z^2)$:

$$\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{14} \end{array}$$

Den einzelnen Gruppen sind in Klammern die Symbole derjenigen Symmetrieelemente beigefügt, auf deren Einführung die Reduktion der Konstantensysteme beruht. Dabei bedeutet das Symbol A_r^n, daß die Achse r eine n-zählige Symmetrieachse des Kristalles ist; der Kristall kommt also mit sich selbst zur Deckung, so oft er um die Achse r um einen Winkel von $2\pi/n$ gedreht wird. Das Symbol E_r bedeutet, daß die zur Achse r senkrechte Ebene eine Symmetrieebene des Kristalles ist.

Bei der sphenoidisch-tetartoedrischen Gruppe des quadratischen Systems ist die Achse A_z^2 eine einseitige Symmetrieachse; um ihre beiden Enden sind dieselben Flächen gruppiert, und zwar so, daß das untere Flächensystem durch Drehung um die z-Achse in das Spiegelbild des oberen Systems übergeht.

7. Die piezoelektrischen Moduln.

Die im vorhergehenden aufgestellten Formeln sind für die praktische Verwendung im allgemeinen wenig geeignet, denn was bei den Versuchen unmittelbar gegeben ist, sind nicht die Deformationen, sondern die Drucke. Nun bestehen zwischen den Komponenten der Drucke und den Deformationen die bekannten Beziehungen der Elastizitätstheorie:

$$-X_x = c_{11} x_x + c_{12} y_y + c_{13} z_z + c_{14} y_z + c_{15} z_x + c_{16} x_y \quad (8)$$

$$\text{— — — — — — — — — — —}$$

oder wenn wir diese Gleichungen nach den Parametern der Deformation auflösen:

$$-x_x = s_{11} X_x + s_{12} Y_y + s_{13} Z_z + s_{14} Y_z + s_{15} Z_x + s_{16} X_y \quad . \quad (9)$$

$$\text{— — — — — — — — — — —}$$

Wir bezeichnen in diesen Formelsystemen die Koeffizienten c als die elastischen Konstanten, die Koeffizienten s als die elastischen Moduln.

Man kann nun das letzte Formelsystem benutzen, um in die Fundamentalgleichungen der Piezoelektrizität an Stelle der Parameter der Deformation die Komponenten der Drucke einzuführen. Man erhält dann das folgende Formelsystem:

$$\left.\begin{aligned} -p_1 &= \delta_{11} X_x + \delta_{12} Y_y + \delta_{13} Z_z + \delta_{14} Y_z + \delta_{15} Z_x + \delta_{16} X_y \\ -p_2 &= \delta_{21} X_x + \delta_{22} Y_y + \delta_{23} Z_z + \delta_{24} Y_z + \delta_{25} Z_x + \delta_{26} X_y \\ -p_3 &= \delta_{31} X_x + \delta_{32} Y_y + \delta_{33} Z_z + \delta_{34} Y_z + \delta_{35} Z_x + \delta_{36} X_y \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Hier bezeichnen wir die Größen δ_{ih} als piezoelektrische Moduln. Sie setzen sich, wie man leicht übersieht, aus Produkten der piezoelektrischen Konstanten und der elastischen Moduln zusammen nach dem Schema:

$$\delta_{ih} = \sum_k \varepsilon_{ik} s_{hk} \quad , \quad (11)$$

wo für k der Reihe nach die Werte von 1 bis 6 zu nehmen sind. Sind die piezoelektrischen Moduln durch Beobachtungen gegeben, so berechnen sich umgekehrt die piezoelektrischen Konstanten mit Hilfe der Gleichungen:

$$\varepsilon_{ih} = \sum_k \delta_{ik} c_{hk} \quad , \quad (12)$$

wo für k wieder die Werte von 1 bis 6 zu nehmen sind.

Die Wertsysteme der piezoelektrischen Moduln vereinfachen sich natürlich in ganz derselben Weise, wie die der piezoelektrischen Konstanten, wenn man die Lage des Koordinatensystems in Übereinstimmung bringt mit den Symmetrieverhältnissen des Kristalls. Die folgenden Tabellen geben einen Überblick über die bei den verschiedenen Kristallgruppen auftretenden Wertsysteme der Moduln δ:

I. Triklines System.

1. Hemiedrische Gruppe:

$$\begin{matrix} \delta_{11} & \delta_{12} & \delta_{13} & \delta_{14} & \delta_{15} & \delta_{16} \\ \delta_{21} & \delta_{22} & \delta_{23} & \delta_{24} & \delta_{25} & \delta_{26} \\ \delta_{31} & \delta_{32} & \delta_{33} & \delta_{34} & \delta_{35} & \delta_{36} \end{matrix}$$

II. Monoklines System.

2. Hemimorphe Gruppe (A_z^2):

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & \delta_{14} & \delta_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \delta_{24} & \delta_{25} & 0 \\ \delta_{31} & \delta_{32} & \delta_{33} & 0 & 0 & \delta_{36} \end{matrix}$$

3. Hemiedrische Gruppe (E_z):

$$\begin{matrix} \delta_{11} & \delta_{12} & \delta_{13} & 0 & 0 & \delta_{16} \\ \delta_{21} & \delta_{22} & \delta_{23} & 0 & 0 & \delta_{26} \\ 0 & 0 & 0 & \delta_{34} & \delta_{35} & 0 \end{matrix}$$

III. Rhombisches System.

4. Hemimorphe Gruppe ($A_z^2 E_x$):

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \delta_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \delta_{24} & 0 & 0 \\ \delta_{31} & \delta_{32} & \delta_{33} & 0 & 0 & \delta_{36} \end{matrix}$$

5. Hemiedrische Gruppe (A_z^2, A_x^2):

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & \delta_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \delta_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \delta_{36} \end{matrix}$$

IV. Quadratisches System.

6. Hemimorph-hemiedrische Gruppe (A_z^4, E_x):

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \delta_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \delta_{15} & 0 & 0 \\ \delta_{31} & \delta_{31} & \delta_{33} & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$$

7. Trapezoedrisch-hemiedrische Gruppe (A_z^4, E_x^2):

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & \delta_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\delta_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$$

8. Hemimorph-tetartoedrische Gruppe (A_z^4):

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & \delta_{14} & \delta_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \delta_{15} & -\delta_{14} & 0 \\ \delta_{31} & \delta_{31} & \delta_{33} & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$$

9. Sphenoidisch hemiedrische Gruppe (A_z^2, $A_x^2 = A_y^2$):

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & \delta_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \delta_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \delta_{36} \end{matrix}$$

10. Sphenoidisch-tetartoedrische Gruppe (A_z^2):

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & \delta_{14} & \delta_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\delta_{15} & \delta_{14} & 0 \\ \delta_{31} & -\delta_{31} & 0 & 0 & 0 & \delta_{36} \end{matrix}$$

V. Hexagonales System.

11. Hemimorph-hemiedrische Gruppe (A_z^6, E_x):

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \delta_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \delta_{15} & 0 & 0 \\ \delta_{31} & \delta_{31} & \delta_{33} & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$$

12. Trapezoedrisch-hemiedrische Gruppe (A_z^6, A_x^2):

$$\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & \delta_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\delta_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

13. Erste hemimorph-tetartoedrische Gruppe (A_z^6):

$$\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & \delta_{14} & -\delta_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \delta_{15} & -\delta_{14} & 0 \\ \delta_{31} & \delta_{31} & \delta_{33} & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

14. Sphenoidisch-hemiedrische Gruppe (A_z^3, A_x^2, E_y):

$$\begin{array}{cccccc} \delta_{11} & -\delta_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2\delta_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

15. Sphenoidisch-tetartoedrische Gruppe (A_z^3, E_z):

$$\begin{array}{cccccc} \delta_{11} & -\delta_{11} & 0 & 0 & 0 & -2\delta_{22} \\ -\delta_{22} & \delta_{22} & 0 & 0 & 0 & -2\delta_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

16. Zweite hemimorph-tetartoedrische Gruppe (A_z^3, E_x):

$$\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & 0 & \delta_{15} & -2\delta_{22} \\ -\delta_{22} & \delta_{22} & 0 & \delta_{15} & 0 & 0 \\ \delta_{31} & \delta_{31} & \delta_{33} & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

17. Trapezoedrisch-tetartoedrische Gruppe (A_z^3, A_x^2):

$$\begin{array}{cccccc} \delta_{11} & -\delta_{11} & 0 & \delta_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\delta_{14} & -2\delta_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

18. Ogdoedrische Gruppe (A_z^3):

$$\begin{array}{cccccc} \delta_{11} & -\delta_{11} & 0 & \delta_{14} & \delta_{15} & -2\delta_{22} \\ -\delta_{22} & \delta_{22} & 0 & \delta_{15} & -\delta_{14} & -2\delta_{11} \\ \delta_{31} & \delta_{31} & \delta_{33} & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

VI. Reguläres System.

19. Tetraedrisch-hemiedrische Gruppe $(A_x^2 = A_y^2 = A_z^2)$:

$$\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & \delta_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \delta_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \delta_{14} \end{array}$$

20. Tetartoedrische Gruppe $(A_x^2 = A_y^2 = A_z^2)$:

$$\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & \delta_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \delta_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \delta_{14} \end{array}$$

Die Berechnung der piezoelektrischen Konstanten aus den piezoelektischen Moduln verlangt, wie wir gesehen haben, die Kenntnis der elastischen Konstanten c_{hk}. Auch das für diese geltende Schema vereinfacht sich bei Berücksichtigung der Symmetrieelemente des betreffenden Kristalls. Legt man der Betrachtung dieselben Koordinatensysteme zugrunde, auf welche die piezoelektrischen Konstanten und Moduln bezogen sind, so ergeben sich die folgenden Tabellen für die in den verschiedenen Kristallgruppen auftretenden Konstanten c_{hk}.

Gruppe 1.

$$\begin{array}{cccccc} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ - & - & - & - & - & - \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{array}$$

Gruppe 2 und 3.

$$\begin{matrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & 0 & 0 & c_{36} \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & c_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{54} & c_{55} & 0 \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & 0 & 0 & c_{66} \end{matrix}$$

Gruppe 4 und 5.

$$\begin{matrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{matrix}$$

Gruppe 6, 7 und 9.

$$\begin{matrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{21} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{31} & c_{31} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{matrix}$$

Gruppe 8 und 10.

$$\begin{matrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & c_{16} \\ c_{21} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & -c_{16} \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ c_{61} & -c_{61} & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{matrix}$$

Gruppe 11 bis 15.

$$\begin{matrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{21} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{31} & c_{31} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{c_{11}-c_{12}}{2} \end{matrix}$$

Gruppe 16 und 17.

$$\begin{matrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 \\ c_{21} & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & 0 & 0 \\ c_{31} & c_{31} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ c_{41} & -c_{41} & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & c_{41} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{14} & \frac{c_{11}-c_{12}}{2} \end{matrix}$$

Gruppe 18.

$$\begin{matrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & -c_{25} & 0 \\ c_{21} & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & c_{25} & 0 \\ c_{31} & c_{31} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ c_{41} & -c_{41} & 0 & c_{44} & 0 & c_{52} \\ -c_{52} & c_{52} & 0 & 0 & c_{44} & c_{14} \\ 0 & 0 & 0 & c_{25} & c_{14} & \frac{c_{11}-c_{22}}{2} \end{matrix}$$

Gruppe 19 und 20.

$$\begin{array}{cccccc}
c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\
c_{21} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\
c_{31} & c_{21} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44}
\end{array}$$

8. Die piezoelektrischen Moduln und die piezoelektrischen Konstanten des Turmalins.

Um ein Beispiel für die Anwendung der im vorhergehenden aufgestellten Formeln zu gewinnen, betrachten wir die besonderen Verhältnisse des Turmalins [1]. Das Koordinatensystem ist dabei so zu wählen, daß die z-Achse mit der vom analogen zum antilogen Pole gehenden dreizähligen Hauptachse übereinstimmt. Die y-Achse legen wir in eine der drei durch die z-Achse gehenden Symmetrieebenen. Die x-Achse wird dann parallel mit einer Seite der regulären dreiseitigen Säule, welche bei den meisten Kristallen deutlich hervortritt (Figur 156).

Der Turmalin gehört zur 16. Gruppe. Für die in ihm erregten piezoelektrischen Momente gelten daher die Formeln:

$$\left.\begin{aligned}
-p_1 &= \delta_{15} Z_x - 2\,\delta_{22} X_y \\
-p_2 &= -\,\delta_{22}(X_x - Y_y) + \delta_{15} Y_z \\
-p_3 &= \delta_{31}(X_x + Y_y) + \delta_{33} Z_z \quad .
\end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Diese Formeln enthalten vier piezoelektrische Moduln. Um zunächst δ_{33} zu bestimmen, schneidet man aus dem Turmalin ein rechtwinkliges Prisma, dessen Kanten mit den Achsen x, y, z parallel sind. Die zu den Achsen senkrechten Flächen haben beziehungsweise die Inhalte q_1, q_2, q_3. Ein Druck Z_z auf die Fläche q_3 erzeugt in der Volumeinheit das Moment:

$$-p_3 = \delta_{33} Z_z \quad .$$

Die gesamte Ladung der Grenzflächen ist somit:

$$-q_3 p_3 = \delta_{33}\, q_3 Z_z \quad .$$

$q_3 \cdot Z_z$ ist aber nichts anderes, als die gesamte auf die Endflächen wirkende Druckkraft. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen zeigt sich also, daß die gesamte elektrische Ladung der Endflächen nur von dem Gesamtdruck und nicht von Querschnitt und Länge des Prismas abhängt. Der Modul δ_{33} ergibt sich, wenn man die Gesamtladung durch den Gesamtdruck dividiert.

In ähnlicher Weise dienen Beobachtungen der elektrischen Momente p_2 und p_3, welche durch Normaldrucke auf die Flächen q_2 oder q_1 des Prismas erzeugt werden, zur Bestimmung der Moduln δ_{22} und δ_{31}.

Etwas umständlicher gestaltet sich die Bestimmung des Moduls δ_{15}. Wir benützen dabei rechtwinklige Prismen, welche so aus dem Kristalle geschnitten sind, daß ihre eine Seitenfläche auf der x-Achse des zuvor eingeführten Koordinatensystems senkrecht steht. Die beiden anderen Seitenflächen sind dann der x-Achse parallel. Wir erhalten ihre Normalen, wenn wir das Koordinatensystem um die x-Achse drehen, so daß die Achsen y und z in die neuen Lagen y' und z' übergehen. Wir nehmen zunächst an, daß die Achse z' innerhalb des

[1]) RIECKE und VOIGT, Ann. d. Phys. u. Chem. **45**. 523.

von den Achsen y und z gebildeten Winkels liege. Ihre Richtungskosinusse gegen die Achsen y und z seien β_3 und γ_3. Die Richtungskosinusse von y' seien β_2 und γ_2. Es werde nun auf die zur Achse z' normale Seitenfläche des Prismas ein Normaldruck P ausgeübt. Aus den Sätzen der Elastizitätstheorie folgt dann, daß die dadurch nach der Richtung der Achsen x, y, z hervorgerufenen Druckkomponenten die folgenden Werte besitzen:

$$X_x = 0 \qquad Y_y = P\beta_3^2 \qquad Z_z = P\gamma_3^2$$
$$Y_z = P\beta_3\gamma_3 \qquad Z_x = 0 \qquad X_y = 0 \quad .$$

Substituieren wir diese Werte in den Formeln für die piezoelektrischen Momente, so ergibt sich:

$$p_1 = 0$$
$$-p_2 = \delta_{22} P\beta_3^2 + \delta_{15} P\beta_3\gamma_3$$
$$-p_3 = \delta_{31} P\beta_3^2 + \delta_{33} P\gamma_3^2 \quad .$$

Wir berechnen hieraus die Komponenten des elektrischen Gesamtmomentes nach den Richtungen z' und y'. Bezeichnen wir diese Momente beziehungsweise mit $p(z')$ und $p(y')$, so folgt:

$$\begin{aligned} -p(z') &= -p_2\beta_3 - p_3\gamma_3 \\ &= P\beta_3^2(\delta_{22}\beta_3 + \delta_{15}\gamma_3) + P\gamma_3(\delta_{31}\beta_3^2 + \delta_{33}\gamma_3^2) \\ -p(y') &= -p_2\beta_2 - p_3\gamma_2 \\ &= P\beta_3\beta_2(\delta_{22}\beta_3 + \delta_{15}\gamma_3) + P\gamma_2(\delta_{31}\beta_3^2 + \delta_{33}\gamma_3^2) \quad . \end{aligned}$$

Nun ist aber $\beta_2 = \gamma_3$ und $\gamma_2 = -\beta_3$; wir können daher schreiben:

$$-p(y') = P\beta_3\gamma_3(\delta_{22}\beta_3 + \delta_{15}\gamma_3) - P\beta_3(\delta_{31}\beta_3^2 + \delta_{33}\gamma_3^2) \quad .$$

Das Koordinatensystem x, y, z möge nun um die x-Achse so gedreht werden, daß die Achse y'' in den Winkel zwischen den positiven Zweigen der y- und der z-Achse liegt und die Achse z'' gegen z auf der anderen Seite unter demselben Winkel geneigt ist, wie die Achse z'. Es behält dann der Richtungskosinus γ_3 denselben Wert wie zuvor, während β_3 zu vertauschen ist mit $-\beta_3$. Es ergeben sich daher die Formeln:

$$-p(z'') = -P\beta_3^2(\delta_{22}\beta_3 - \delta_{15}\gamma_3) + P\gamma_3(\delta_{31}\beta_3^2 + \delta_{33}\gamma_3^2)$$
$$-p(y'') = P\beta_3\gamma_3(\delta_{22}\beta_3 - \delta_{15}\gamma_3) + P\beta_3(\delta_{31}\beta_3^2 + \delta_{33}\gamma_3^2) \quad .$$

Betrachten wir endlich noch den speziellen Fall, daß die Achse z' den Winkel zwischen y und z halbiert, so wird:

$$\beta_3 = \gamma_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Damit ergibt sich:

$$-p(z') = \frac{P}{2\sqrt{2}}(\delta_{22} + \delta_{15} + \delta_{31} + \delta_{33})$$

$$-p(y') = \frac{P}{2\sqrt{2}}(\delta_{22} + \delta_{15} - \delta_{31} - \delta_{33}) \quad .$$

$$-p(z'') = \frac{P}{2\sqrt{2}}(-\delta_{22} + \delta_{15} + \delta_{31} + \delta_{33})$$

$$-p(y'') = \frac{P}{2\sqrt{2}}(\delta_{22} - \delta_{15} + \delta_{31} + \delta_{33}) \quad .$$

Man übersieht, daß durch Kombination dieser Gleichungen der Wert von δ_{15} gefunden werden kann.

Numerische Werte.

Ehe wir die Werte der dem Turmalin eigentümlichen Konstanten angeben, müssen wir eine kleine Vorbereitung machen. Wenn man den Turmalin in der Richtung der Hauptachse zusammenpreßt, so wird das antiloge Ende positiv elektrisch. Einem positiven Werte von Z_z entspricht also ein positiver Wert von p_3. Mit Rücksicht hierauf ist es zweckmäßiger, die piezoelektrischen Gleichungen für den Turmalin so zu schreiben:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= \delta_{15} X_z - 2\,\delta_{22} X_y \\ p_2 &= -\,\delta_{22}(X_x - Y_y) + \delta_{15} Y_z \\ p_3 &= \delta_{31}(X_x + Y_y) + \delta_{33} Z_z \quad ; \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

und

$$\left.\begin{aligned} -p_1 &= \varepsilon_{15} z_x - \varepsilon_{22} x_y \\ -p_2 &= -\,\varepsilon_{22}(x_x - y_y) + \varepsilon_{15} y_z \\ -p_3 &= \varepsilon_{31}(x_x + y_y) + \varepsilon_{33} z_z \quad . \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Wenn man den Druck in Dynen pro qcm und die elektrischen Ladungen in elektrostatischen Einheiten mißt, so ergeben sich dann die folgenden Werte der piezoelektrischen Moduln:

$$\delta_{22} = -\,0{,}69 \times 10^{-8} \qquad \delta_{15} = 11{,}04 \times 10^{-8}$$
$$\delta_{31} = 0{,}74 \times 10^{-8} \qquad \delta_{33} = 5{,}78 \times 10^{-8} \quad .$$

Die piezoelektrischen Konstanten bestimmen sich aus den piezoelektrischen Moduln mit Hilfe der Formeln (12):

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_{22} &= \delta_{22}(c_{11} - c_{12}) - \delta_{15} c_{14} \\ \varepsilon_{15} &= \delta_{15} c_{44} - 2\,\delta_{22} c_{14} \\ \varepsilon_{31} &= \delta_{31}(c_{11} - c_{12}) + \delta_{33} c_{31} \\ \varepsilon_{33} &= 2\,\delta_{31} c_{31} + \delta_{33} c_{33} \quad . \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Hier sind die c die Elastizitätskonstanten des Turmalins; in absolutem Maße, d. h. wenn der Druck in Dynen pro qcm gerechnet wird, haben diese Konstanten die Werte:

$$\left.\begin{aligned} c_{11} &= 270 \times 10^{10} & c_{33} &= 161 \times 10^{10} & c_{44} &= 67 \times 10^{10} \\ c_{12} &= 69 \times 10^{10} & c_{13} &= 8{,}8 \times 10^{10} & c_{14} &= 7{,}8 \times 10^{10} \quad . \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

Hieraus ergeben sich die Werte der piezoelektrischen Konstanten:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_{22} &= -\,0{,}58 \times 10^{4} & \varepsilon_{15} &= +\,7{,}40 \times 10^{4} \\ \varepsilon_{31} &= +\,3{,}09 \times 10^{4} & \varepsilon_{33} &= +\,9{,}60 \times 10^{4} \quad . \end{aligned}\right\} \quad (18)$$

9. Piezoelektrische Moduln und piezoelektrische Konstanten anderer Kristalle.

Natriumchlorat (Reguläres System)[1].

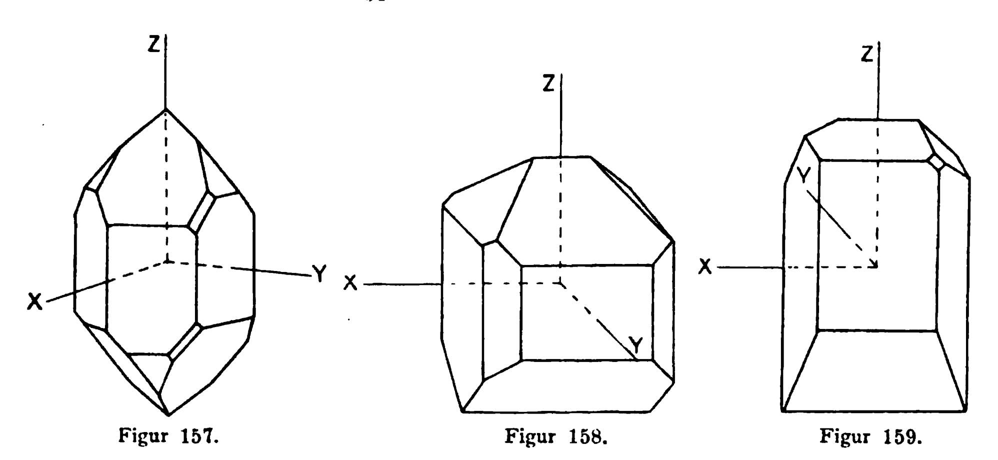
$$\delta_{14} = -4{,}84 \times 10^{-8} \quad .$$

Quarz (17. Gruppe. Figur 157)[2].

$$\delta_{11} = -6{,}45 \times 10^{-8} \qquad \delta_{14} = +1{,}45 \times 10^{-8}$$
$$\varepsilon_{11} = -4{,}77 \times 10^{4} \qquad \varepsilon_{14} = -1{,}23 \times 10^{4} \quad .$$

Seignettesalz (5. Gruppe)[3].

$$\delta_{15} \sim 1000 \times 10^{-8} \qquad \delta_{25} = -165 \times 10^{-8}$$
$$\delta_{36} = +35{,}4 \times 10^{-8} \quad .$$



Figur 157. Figur 158. Figur 159.

Rechtsweinsäure (2. Gruppe. Figur 158)[4].

$$\delta_{14} = -24 \times 10^{-8} \qquad \delta_{15} = +28 \times 10^{-8}$$
$$\delta_{24} = +28{,}5 \times 10^{-8} \qquad \delta_{25} = -39{,}5 \times 10^{-8}$$
$$\delta_{31} = +1{,}95 \times 10^{-8} \qquad \delta_{32} = +5{,}95 \times 10^{-8}$$
$$\delta_{33} = +6{,}45 \times 10^{-8} \qquad \delta_{36} = +3{,}8 \times 10^{-8}$$

Rohrzucker (2. Gruppe. Figur 159)[5].

$$\delta_{14} = +1{,}27 \times 10^{-8} \qquad \delta_{15} = -1{,}26 \times 10^{-8}$$
$$\delta_{24} = 7{,}25 \times 10^{-8} \qquad \delta_{25} = -3{,}75 \times 10^{-8}$$
$$\delta_{31} = +2{,}21 \times 10^{-8} \qquad \delta_{32} = +4{,}43 \times 10^{-8}$$
$$\delta_{33} = -10{,}25 \times 10^{-8} \qquad \delta_{36} = +2{,}62 \times 10^{-8}$$

Die Kenntnis der piezoelektrischen Moduln des Quarzes ist von besonderer praktischer Bedeutung, weil einseitig gepreßte Quarzprismen bei elektrostatischen Messungen benützt werden, wenn es sich um die Herstellung genau bekannter und leicht regulierbarer Ladungen handelt.

---

1) Pockels, Gött. Abh. 1893, p. 69.
2) Riecke u. Voigt, Ann. d. Phys. u. Chem. **45**. 523. 1892.
3) Pockels, l. c. p. 183.
4) Tamaru, Phys. Ztschr. **6**. 379. 1905.
5) Holman, Ann. d. Phys. **29**. 160. 1909.

10. Geometrische Darstellung der piezoelektrischen Eigenschaften eines Kristalls.

Die Fläche des durch einen Normaldruck erregten Gesamtmomentes[1].

Wir legen eine bestimmte Druckrichtung im Innern des Kristalls fest durch ihre Richtungskosinusse α, β, γ gegen die Koordinatenachsen. Im ganzen Innern des Kristalls wirke in der Richtung α, β, γ der konstante Druck P. Dann ergeben sich aus den Sätzen der Elastizitätstheorie die folgenden Werte für die Druckkomponenten in der Richtung der Koordinatenachsen:

$$\left.\begin{array}{lll} X_x = P_\alpha^2 & Y_y = P_\beta^2 & Z_z = P_\gamma^2 \\ Y_z = P_{\beta\gamma} & Z_x = P_{\gamma\alpha} & X_y = P_{\alpha\beta} \,. \end{array}\right\} \quad (19)$$

Substituieren wir diese Werte in den Grundgleichungen der Piezoelektrizität, so ergibt sich:

$$\left.\begin{array}{l} -\dfrac{p_1}{P} = \delta_{11}\alpha^2 + \delta_{12}\beta^2 + \delta_{13}\gamma^2 + \delta_{14}\beta\gamma + \delta_{15}\gamma\alpha + \delta_{16}\alpha\beta \\ -\dfrac{p_2}{P} = \delta_{21}\alpha^2 + \delta_{22}\beta^2 + \delta_{23}\gamma^2 + \delta_{24}\beta\gamma + \delta_{25}\gamma\alpha + \delta_{26}\alpha\beta \\ -\dfrac{p_3}{P} = \delta_{31}\alpha^2 + \delta_{32}\beta^2 + \delta_{33}\gamma^2 + \delta_{34}\beta\gamma + \delta_{35}\gamma\alpha + \delta_{36}\alpha\beta \,. \end{array}\right\} \quad (20)$$

Wir setzen nun:

$$\left. -\frac{p_1}{P} = x \qquad -\frac{p_2}{P} = y \qquad -\frac{p_3}{P} = z \,. \right\} \quad (21)$$

Tragen wir die Größen x, y, z auf den Achsen des Koordinatensystems auf, so bestimmen sie einen Raumpunkt Π, durch welchen das resultierende Moment der Volumeinheit dargestellt werden kann. Erteilt man dem Druck P alle möglichen Richtungen im Raume, so entspricht jeder durch ein bestimmtes Wertsystem α, β, γ gegebenen Druckrichtung ein zugehöriger Punkt Π. Die Gesamtheit all dieser Punkte beschreibt eine Fläche, die wir im folgenden der Kürze halber als piezoelektrische Fläche bezeichnen wollen. Beispielsweise möge diese Fläche für den Fall des Turmalins etwas vollständiger untersucht werden. In diesem ist:

$$\left.\begin{array}{l} x = \dfrac{p_1}{P} = \delta_{15}\gamma\alpha - 2\,\delta_{22}\alpha\beta \\ y = \dfrac{p_2}{P} = -\,\delta_{22}(\alpha^2 - \beta^2) + \delta_{15}\beta\gamma \\ z = \dfrac{p_3}{P} = \delta_{31}(\alpha^2 + \beta^2) + \delta_{33}\gamma^2 = \delta_{31} + (\delta_{33} - \delta_{31})\gamma^2 \,. \end{array}\right\} \quad (22)$$

Es erscheint zweckmäßig, an Stelle der rechtwinkligen Koordinaten Polarkoordinaten einzuführen. Wir setzen:

$$\alpha = \sin\Theta\cos\Phi \qquad \beta = \sin\Theta\sin\Phi \qquad \gamma = \cos\Theta \quad (23)$$

und

$$x = r\sin\vartheta\cos\varphi \qquad y = r\sin\vartheta\sin\varphi \qquad z = r\cos\vartheta \,. \quad (23')$$

[1] RIECKE, Ann. d. Phys. u. Chem. **49**. 421. 1893.

Außerdem möge gesetzt werden:

$$r \sin \vartheta = s \quad . \tag{24}$$

Die piezoelektrischen Gleichungen werden dann:

$$\left.\begin{aligned} x &= s \cos \varphi = \delta_{15} \sin \Theta \cos \Theta \cos \Phi - \delta_{22} \sin^2 \Theta \sin 2\,\Phi \\ y &= s \sin \varphi = -\delta_{22} \sin^2 \Theta \cos 2\,\Phi + \delta_{15} \sin \Theta \cos \Theta \sin \Phi \\ z &= r \cos \vartheta = \delta_{31} + (\delta_{33} - \delta_{31}) \cos^2 \Theta \quad . \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Wichtig ist noch zu bemerken, daß der numerische Wert von δ_{22} negativ ist, so daß also $-\delta_{22}$ in Wirklichkeit eine positive Größe bezeichnet. Mit Rücksicht hierauf mögen an Stelle der piezoelektrischen Moduln δ im folgenden andere Konstanten eingeführt werden durch die Formeln:

$$\delta_{15} = R \qquad -\delta_{22} = Q \qquad \delta_{31} = S \qquad \delta_{33} - \delta_{31} = T \quad . \tag{26}$$

Dann werden unsere Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} x &= s \cos \varphi = Q \sin^2 \Theta \sin 2\,\Phi + R \sin \Theta \cos \Theta \cos \Phi \\ y &= s \sin \varphi = Q \sin^2 \Theta \cos 2\,\Phi + R \sin \Theta \cos \Theta \sin \Phi \\ z &= r \cos \vartheta = S + T \cos^2 \Theta \quad . \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Von dem Mittelpunkt O des im Innern des Turmalins festliegenden Koordinatensystems x, y, z ziehen wir eine beliebige Druckrichtung und tragen auf ihr eine dem Druck numerisch gleiche Strecke OP ab; dann beschreibt der Punkt P die Oberfläche einer Kugel, wenn wir dem Druck alle möglichen Richtungen im Raume geben. Die beiden Winkel $\Theta\ \Phi$ bestimmen auf der Oberfläche der Kugel einen Punkt P und mit ihm eine bestimmte Druckrichtung OP. Dieser Druckrichtung entspricht ein bestimmtes piezoelektrisches Gesamtmoment. Seine Richtung ist gegeben durch die Winkel ϑ und φ, seine Größe durch den in dieser Richtung liegenden Radius Vektor der piezoelektrischen Fläche.

Eine erste wichtige Beziehung zwischen der Kugelfläche des Druckes und der piezoelektrischen Fläche ist folgende: Lassen wir den Winkel Θ konstant, so beschreibt der Punkt P auf der Oberfläche der Kugel einen Parallelkreis. Unter derselben Bedingung ist aber auch z konstant, d. h. jenem Parallelkreis entspricht eine ebene Schnittkurve der piezoelektrischen Fläche im Abstande

$$S + T \cos^2 \Theta \quad ,$$

von der Ebene xy. Denken wir uns, um ein bestimmtes Bild zu erhalten, die Ebene xy horizontal gelegt, so entsprechen also horizontalen Parallelkreisen der Druckkugel horizontale ebene Schnitte der piezoelektrischen Fläche. Die Gestalt dieser Schnitte soll zunächst genauer untersucht werden.

Wir setzen zur Abkürzung:

$$\left.\begin{aligned} Q \sin^2 \Theta &= Q' \\ R \sin \Theta \cos \Theta &= R' \quad . \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Dann wird:

$$\left.\begin{aligned} x &= Q' \sin 2\,\Phi + R' \cos \Phi \\ y &= Q' \cos 2\,\Phi + R' \sin \Phi \quad . \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Hier sind bei gegebenem Θ Q' und R' konstant. Aus diesen Gleichungen folgt zunächst der Satz:

Wenn die Druckrichtung in eine Symmetrieebene des Kristalls fällt, so gilt gleiches von der Richtung des piezoelektrischen Momentes.

Fällt nämlich die Richtung des piezoelektrischen Momentes in eine Symmetrieebene, so können wir $\varphi = \frac{\pi}{6}$ setzen. Dann folgt aus den Gleichungen:

$$s \cos\frac{\pi}{6} = Q' \sin 2\Phi + R' \cos\Phi$$

$$s \sin\frac{\pi}{6} = Q' \cos 2\Phi + R' \sin\Phi$$

$$Q' \cos\left(2\Phi + \frac{\pi}{6}\right) = -R' \sin\left(\Phi - \frac{\pi}{6}\right) .$$

Diese Gleichung wird in der Tat befriedigt, wenn wir $\Phi = \frac{\pi}{6} = \varphi$ setzen, womit der ausgesprochene Satz bewiesen ist. Für s ergibt sich die Gleichung:

$$s^2 = Q'^2 + R'^2 + 2\,Q'R' \sin 3\Phi .$$

Also für

$$\left.\begin{aligned} \Phi &= \frac{\pi}{6} \\ s &= Q' + R' . \end{aligned}\right\} \qquad (30)$$

Um die von uns betrachtete Schnittkurve zu konstruieren, legen wir durch den Punkt O' mit der Koordinate:

$$z = S + T \cos^2\frac{\pi}{6}$$

eine Ebene $x'y'$ parallel mit xy. Von O' aus ziehen wir in dieser Ebene eine Linie $O'B'$ unter dem Winkel $\varphi = \frac{\pi}{6}$ gegen die x'-Achse. Tragen wir auf ihr die Strecke $Q' + R'$ ab, so haben wir damit einen Punkt der Schnittkurve bestimmt. Es zeigt sich aber, daß die Schnittkurve auf der Linie $O'B'$ außerdem noch einen Doppelpunkt besitzen kann. Die Gleichung

$$Q' \cos\left(2\Phi + \frac{\pi}{6}\right) = -R' \sin\left(\Phi - \frac{\pi}{6}\right)$$

hat nämlich noch zwei andere Wurzeln, welche gegeben sind durch:

$$\Phi = \frac{\pi}{6} \pm \arccos\frac{R'}{2\,Q'} .$$

Ist $Q' < R'/2$, so sind die dieser Gleichung entsprechenden Winkel imaginär. Es existieren in diesem Falle keine weiteren Druckrichtungen, für welche das elektrische Moment in die Symmetrieebene fällt. Ist $Q' = R'/2$, so sind die beiden anderen Wurzeln der Gleichung ebenfalls gleich $\pi/6$. Wenn aber $Q' > R'/2$, so existieren noch zwei weitere, gegen die Symmetrieebene beiderseits gleich geneigte Druckrichtungen, für welche das piezoelektrische Moment in die Symmetriebene fällt. Die Schnittkurve besitzt in diesem Fall auf dem Radius

$O'B'$ noch einen Doppelpunkt. Für seinen Radiusvektor s_d ergibt sich die Gleichung:

$$s_d^2 = R'^2 + Q'^2 + 2R'Q' \sin\left(\frac{\pi}{2} \pm 3 \arccos \frac{R'}{2Q'}\right)$$

$$= R'^2 + Q'^2 + (R'^2 - 3Q'^2)\frac{R'^2}{Q'^2} \quad .$$

Setzt man hier für R' und Q' ihre Werte, so folgt:

$$s_d Q = R^2 \cos^2 \Theta - Q^2 \sin^2 \Theta \quad . \tag{31}$$

Eine Gleichung, durch welche der Radiusvektor des Doppelpunktes als Funktion des Winkels Θ bestimmt wird.

Zu einer sehr bemerkenswerten Eigenschaft der piezoelektrischen Fläche gelangt man, wenn man in dieser Gleichung an Stelle von Θ die z-Koordinate der betrachteten Schnittkurve einführt. Man findet dann:

$$T Q (s_d + Q) = (R^2 + Q^2)(z - S) \quad , \tag{32}$$

d. h. die Doppelpunkte der in den verschiedenen Höhen aufeinanderfolgenden Schnittkurven liegen auf einer geraden Linie in der Symmetrieebene.

Die im vorhergehenden geschilderten Verhältnisse wiederholen sich in den beiden anderen Symmetrieebenen des Kristalls, welche bestimmt sind durch die Winkel

$$\varphi = \frac{5}{6}\pi \qquad \varphi = \frac{9}{6}\pi \quad .$$

Es ergibt sich also, daß auf der piezoelektrischen Fläche drei sich schneidende gerade Linien liegen unter gleicher Neigung gegen die z-Achse und in Ebenen, welche miteinander Winkel von 120° einschließen.

Die vollständige Gestalt der Horizontalschnitte der piezoelektrischen Fläche wird am einfachsten durch den Satz beschrieben:

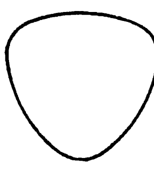
Die Horizontalschnitte der piezoelektrischen Fläche sind Hypozykloiden.

Man übersieht das leicht, wenn man die Gleichung der Schnitte auf die Form bringt:

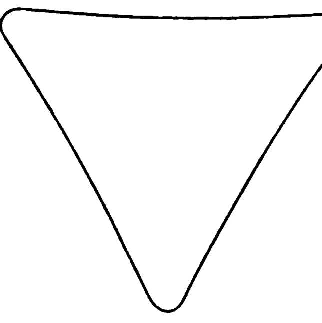
$$\left.\begin{aligned} x &= R' \cos \Phi + Q' \cos\left(\frac{\pi}{2} - 2\Phi\right) \\ y &= R' \sin \Phi + Q' \sin\left(\frac{\pi}{2} - 2\Phi\right) \quad . \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

Daraus folgt zunächst, daß man den so bestimmten Punkt der Schnittkurve erhalten kann durch die Addition zweier Vektoren R' und Q', von denen der erste den Winkel Φ mit der x-Achse, der zweite den Winkel 2Φ mit der y-Achse einschließt. Dreht sich also der Vektor R' in der Ebene xy so, daß der Winkel Φ wächst, so dreht sich der Vektor Q' in der entgegengesetzten Richtung um den doppelten Betrag. Eine solche Bewegung kann aber durch den folgenden Mechanismus erzeugt werden. Wir konstruieren zunächst einen festen Kreis vom Halbmesser $\frac{3}{2}R'$, sodann einen zweiten beweglichen vom Halbmesser $\frac{1}{2}R'$, welcher den festen von innen berührt. Lassen wir den beweglichen

Kreis auf dem festen abrollen, so wird er nach drei vollen Umwälzungen in seine Anfangslage zurückkehren. Sein Mittelpunkt beschreibt dabei einen Kreis vom Halbmesser R'. Jeder andere mit dem rollenden Kreise fest verbundene Punkt beschreibt eine Hypozykloide, welche je nach den Verhältnissen eine verkürzte, eine gewöhnliche oder eine verlängerte sein kann. Dreht sich der nach dem Mittelpunkt des rollenden Kreises gehende Radius des festen um den Winkel Φ, so dreht sich jeder Radius des rollenden in entgegengesetztem Sinne um den Winkel $2\,\Phi$. Die verlangte Bedingung ist also in der Tat durch unseren Mechanismus realisiert.

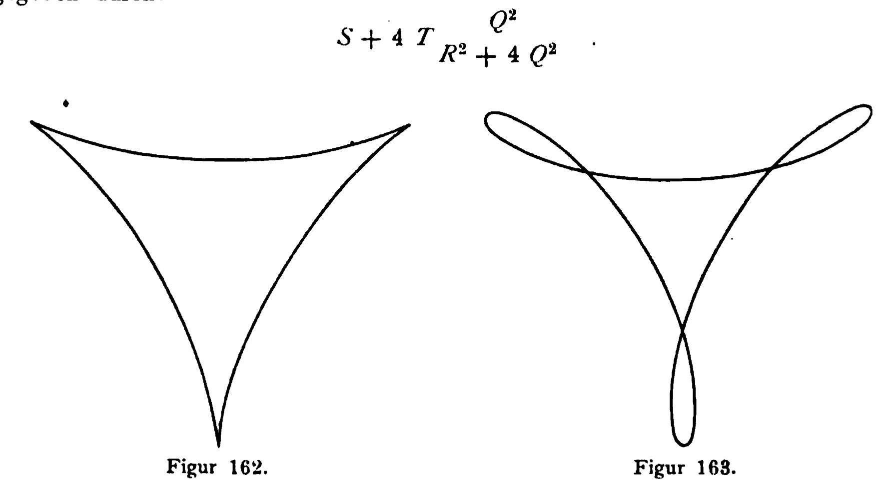

Figur 160.

Für $\Theta = 0$ werden x und y gleich 0; die Hypozykloide zieht sich zusammen in den Scheitelpunkt der piezoelektrischen Fläche. Sein Abstand von der xy-Ebene ist gleich $S + T$. Ist der Winkel Θ verschwindend klein, so wird R' unendlich klein in erster, Q' in zweiter Ordnung; daraus folgt, daß für kleine Winkel Θ die Hypozykloiden nur wenig abweichen von Kreisen, deren Halbmesser gleich $R\,\Theta$ ist.


Figur 161.

Bleibt $Q' < \frac{R'}{2}$, so erhält man verkürzte Hypozykloiden (Figur 160 und 161). Wird $Q' = \frac{R'}{2}$, d. h. $\operatorname{tg} \Theta = \frac{R}{2\,Q}$, so wird die Zykloide eine gewöhnliche mit drei Spitzen (Figur 162). Ihr Abstand von der xy-Ebene ist gegeben durch:

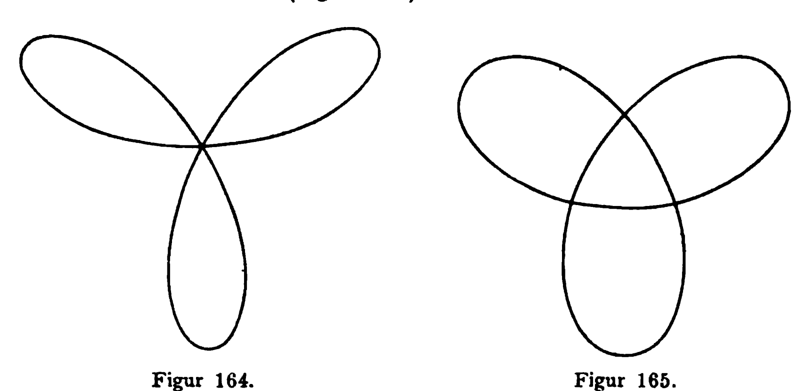
$$S + 4\,T \frac{Q^2}{R^2 + 4\,Q^2}\,.$$


Figur 162. Figur 163.

Wird $Q' > \frac{R'}{2}$, so erhält man verlängerte Hypozykloiden, bei denen an die Stelle der Spitzen Schleifen mit Doppelpunkten treten (Figur 163). Für $Q' = R'$, $\operatorname{tg} \Theta = \frac{R}{Q}$ fallen die drei Doppelpunkte im Mittelpunkte des festen Kreises zusammen (Figur 164). Der Abstand des entsprechenden Horizontalschnittes von der xy-Ebene ist gegeben durch:

$$S + T \frac{Q^2}{R^2 + Q^2}\,.$$

Wird $Q' > R'$, $Q \sin \Theta > R \cos \Theta$, so werden die s_d negativ, die Scheitelpunkte der Schleifen und die zugehörigen Doppelpunkte liegen auf entgegengesetzten Seiten der z-Achse (Figur 165).



Figur 164. Figur 165.

Für $\Theta = \frac{\pi}{2}$, d. h. für die letzte mögliche Druckrichtung wird $R' = 0$ und $Q' = Q$. Die Hypozykloide verwandelt sich in einen doppelt zu zählenden Kreis vom Halbmesser Q, den wir als den Grundkreis der Fläche bezeichnen können. Die Ebene dieses Kreises liegt im Abstande S von der xy-Ebene. Die drei auf der piezoelektrischen Fläche liegenden Geraden enden einerseits in den Spitzen der gewöhnlichen Hypozykloide, andererseits auf der Peripherie des Grundkreises.

Die Gleichung der Hypozykloiden in rechtwinkligen Koordinaten.

Diese Gleichung ergibt sich, wenn wir aus den Gleichungen

$$x = R' \cos \Phi + 2\, Q' \sin \Phi \cos \Phi$$

und

$$y = R' \sin \Phi + Q' (\cos^2 \Phi - \sin^2 \Phi)$$

den Winkel Φ eliminieren. Die gewöhnlichen Regeln der Elimination lassen sich am bequemsten anwenden, wenn man neue veränderliche einführt durch die Gleichungen:

$$\cos \Phi = \frac{\xi}{\zeta} \quad \text{und} \quad \sin \Phi = \frac{\eta}{\zeta} \quad . \tag{34}$$

Dann erhält man die in ξ, η, ζ homogenen Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} 2\, Q' \xi \eta + R' \xi \zeta - x \zeta^2 &= 0 \\ Q' \xi^2 - Q' \eta^2 + R' \eta \zeta - y \zeta^2 &= 0 \\ \xi^2 + \eta^2 - \zeta^2 &= 0 \quad . \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

Eliminiert man aus diesen Gleichungen ξ, η, ζ, und setzt man zugleich an Stelle von R' und Q' ihre eigentlichen Werte, so wird die Gleichung der Hypozykloiden in rechtwinkligen Koordinaten:

$$\left.\begin{aligned} &16\, Q^2 (x^2 + y^2) x^2 + 4\, Q R^2 \cos^2 \Theta (4 y^2 - 9 x^2) y \\ &- 8 (2\, Q^2 \sin^2 \Theta + R^2 \cos^2 \Theta)(Q^2 \sin^2 \Theta - R^2 \cos^2 \Theta) x^2 \\ &+ (4\, Q^2 \sin^2 \Theta - R^2 \cos^2 \Theta)^2 y^2 + 8 \sin^2 \Theta (Q^2 \sin^2 \Theta - R^2 \cos^2 \Theta)^3 = 0 \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

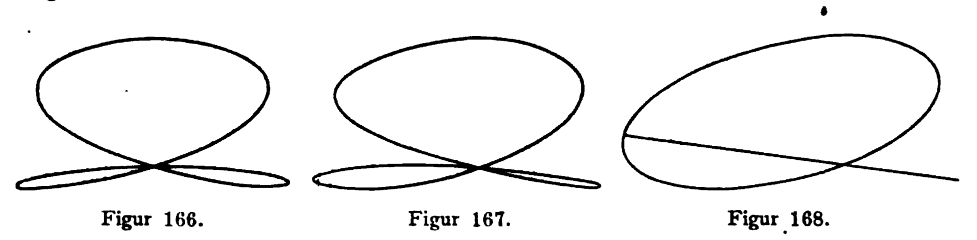
Die Hypozykloiden sind danach Kurven vierter Ordnung.

Man kann endlich in der Gleichung der Hypozykloide an Stelle von Θ die Koordinate z einführen mittelst der Gleichung:

$$\cos^2 \Theta = \frac{z - S}{T} \ .$$

Man erhält dann die Gleichung der piezoelektrischen Fläche selber in rechtwinkligen Koordinaten. Die Fläche ist von der vierten Ordnung.

Aus der Flächengleichung lassen sich dann auch leicht die Gleichungen der durch die z-Achse gehenden Meridianschnitte ableiten. Setzt man $y = 0$, so erhält man den Schnitt der Fläche durch eine Ebene, welche zu einer Symmetrieebene senkrecht steht. Ein Bild der zur z-Achse symmetrischen Kurve gibt Figur 166. Die Schnittkurve in einer Symmetrieebene ist dargestellt durch Figur 168; sie besteht aus einer Ellipse und einer doppelt zu zählenden geraden Linie, der Geraden, auf welcher die Doppelpunkte der verlängerten Hypozykloiden liegen. Eine Übergangsform des Meridianschnittes ist dargestellt durch Figur 167.



Figur 166. Figur 167. Figur 168.

Endlich sind noch von Interesse die Kurven, welche der Endpunkt des Radiusvektors auf der piezoelektrischen Fläche beschreibt, wenn Φ konstant gesetzt wird, und wenn der Radius der Druckfläche in der entsprechenden Meridianebene alle möglichen Winkel Θ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$ durchläuft. Die Projektionen dieser Kurven auf die Koordinatenebenen ergeben sich, wenn man aus je zweien der Grundgleichungen den Winkel Θ eliminiert. Es ergibt sich, daß die Kurven Ellipsen sind. Liegt der Radiusvektor der Druckfläche in einer Symmetrieebene, so gilt gleiches von der entsprechenden Ellipse; sie ist dann gegeben durch Figur 168. Liegt der Radiusvektor der Druckfläche in der xz-Ebene, ist also $\Phi = 0$, so liegt die entsprechende Ellipse der piezoelektrischen Fläche senkrecht zur yz-Ebene; ihre Projektion auf die xy-Ebene ist gegeben durch:

$$Q^2 x^2 + R^2 y^2 = R^2 Q y \ ;$$

die Gleichung ihrer Ebene durch:

$$T y + Q z = Q(S + T) \ .$$

Die Ellipse geht durch den Scheitelpunkt der piezoelektrischen Fläche und berührt den Grundkreis in seinem Schnittpunkte mit der y-Achse. Der horizontale Durchmesser der Ellipse ist gleich R, der in der yz-Ebene liegende gleich

$$\sqrt{Q^2 + T^2} \ .$$

Eine gewisse Vorstellung von der Gestalt der piezoelektrischen Fläche ergibt sich in folgender Weise. Die drei auf der Fläche liegenden Geraden bilden,

ähnlich den Achsen eines rechtwinkligen Koordinatensystems, acht tetraedrische Räume, welche in dem Schnittpunkte der Geraden, dem dreifachen Punkte der Fläche, zusammenhängen. Diese Räume sind abwechselnd von Teilen der piezoelektrischen Fläche ausgefüllt, so daß immer neben einem ausgefüllten Raume ein leerer liegt. In den vier nicht ausgefüllten Räumen zeigt die Fläche dreikantige, trichterförmige Vertiefungen, deren Spitzen in dem dreifachen Punkte der Fläche liegen. Jedem von der Fläche ausgefüllten Raume entspricht eine in dem Scheitelraume liegende Vertiefung.

Die numerischen Werte der im vorhergehenden benutzten Konstanten sind folgende:

$$Q = 0{,}69 \times 10^{-8} \qquad R = 11{,}04 \times 10^{-8}$$
$$S = 0{,}74 \times 10^{-8} \qquad T = 5{,}04 \times 10^{-8} \quad .$$

Die horizontalen Abmessungen der piezoelektrischen Fläche sind bestimmt durch die Konstanten R und Q, die vertikalen durch S und T. Der Durchmesser $2\,Q$ des Grundkreises ist, wie man sieht, sehr klein, ebenso seine Höhe über der xy-Ebene. Gleiches gilt aber auch von der Höhe des dreifachen Punktes der durch den Schnitt der drei geraden Linien besimmt wird, die auf der Fläche liegen. In den Meridianschnitten der Fläche, wie sie durch die Figuren 166, 167, 168 dargestellt werden, ist der Wert von Q im Vergleich mit R und T viel zu groß genommen. In Wirklichkeit würden die unterhalb des dreifachen Punktes liegenden Teile der Kurven auf einen äußerst kleinen Bereich zusammengezogen sein.

Die Fläche des Gesamtmomentes im regulären System. Für die piezoelektrischen Momente gelten die Formeln:

$$-\frac{p_1}{P d_{14}} = x = \beta\gamma \qquad -\frac{p_2}{P d_{14}} = y = \gamma\alpha \qquad -\frac{p_3}{P d_{14}} = z = \alpha\beta \quad . \tag{37}$$

Die Elimination von α, β, γ gibt die Gleichung der piezoelektrischen Fläche in der Form:

$$y^2 z^2 + z^2 x^2 + x^2 y^2 = xyz \quad . \tag{38}$$

Die so dargestellte Fläche ist eine sogenannte reguläre STEINERsche Fläche. Von ihrer Gestalt kann man sich in folgender Weise eine Vorstellung verschaffen. Man nehme vier rechtwinklige kongruente Tetraeder und fülle damit die abwechselnden Oktanten eines rechtwinkligen Koordinatensystems aus. Jedes der vier Tetraeder hängt dann mit den drei anderen längs der Koordinatenachsen zusammen, jedem liegt diametral ein leerer Oktant gegenüber. Bei der piezoelektrischen Fläche des regulären Systems bleiben die drei rechtwinklig sich kreuzenden Achsen erhalten. An Stelle der ebenen Grenzflächen der Tetraeder aber treten gekrümmte Flächen, welche in den Koordinatenachsen stetig ineinander übergehen. Nach außen hin zeigen die Flächen an Stelle der scharfen äußeren Tetraederkanten stetige Wölbungen.

Man übersieht sofort die Ähnlichkeit dieser Fläche mit der piezoelektrischen Fläche des Turmalins. Der Unterschied besteht darin, daß beim Turmalin die drei Geraden keine rechten Winkel miteinander bilden; ferner ist beim Turmalin der im oberen Tetraeder liegende Teil der Fläche nach der z-Achse gedehnt, die in den unteren Tetraedern liegenden Flächenteile sind umgekehrt nach dem dreifachen Punkte hin kontrahiert.

In der Tat hat BIDLINGMAIER [1]) gezeigt, daß sämtliche piezoelektrische Flächen

[1]) BIDLINGMAIER, Gött. Diss. 1900.

aus der regulären Steinerschen Fläche abgeleitet werden können durch affine Transformationen, d. h. mit Hilfe von Transformationsgleichungen der folgenden Art:

$$x = \frac{a_1 x' + b_1 y' + c_1 z' + d_1}{a x' + b y' + c z' + 1} .$$

. . . .

Die Gleichung der piezoelektrischen Fläche enthält unabhängig voneinander sämtliche piezoelektrische Moduln eines Kristalls; sie gibt aber unmittelbar keinen Aufschluß über den Zusammenhang zwischen der Richtung des Druckes und der Richtung des durch ihn erzeugten Gesamtmomentes. Man kann aber diesen Zusammenhang leicht zur Anschauung bringen, wenn man auf der piezoelektrischen Fläche die elliptischen und hypozykloidischen Kurven zeichnet, welche einem bestimmten System von Meridianen und Parallelkreisen der Druckfläche entsprechen.

Eine piezoelektrische Fläche von einfacherer Natur erhält man, wenn man die geometrische Repräsentante des Gesamtmomentes auf die Druckrichtung projiziert, und so die mit der Druckrichtung zusammenfallende Komponente jenes Momentes bestimmt. Durch die Gesamtheit der Projektionspunkte wird eine Fläche dritter Ordnung bestimmt, welche von Voigt als Fläche des longitudinalen Momentes bezeichnet und genauer studiert worden ist. Eine Unvollkommenheit dieser Darstellung liegt darin, daß die Gleichung der Fläche des longitudinalen Momentes die 18 piezoelektrischen Moduln nur in zehn Kombinationen enthält.

11. Qualitative Prüfungen der Theorie.

Untersuchungen von piezoelektrischen Erregungen bei komplizierteren Deformationen waren schon in größerer Zahl angestellt worden, ehe eine zusammenhängende Theorie dieser Erscheinungen geschaffen war. Kundt[1]) benutzte bei seinen Versuchen reguläre sechsseitige Platten, die aus einem Quarzkristall senkrecht zu seiner Achse geschnitten waren. Wir wollen die beiden gegenüberliegenden Ecken der Platte, welche auf der x-Achse des mit dem Kristall verbundenen Koordinatensystems liegen, mit A und A' bezeichnen, die Mitten der zur y-Achse senkrechten Seiten des Sechsecks mit B und B'. Eine Kompression längs der Linie AA' erzeugt eine Teilung der Plattenfläche in sechs abwechselnd positiv und negativ elektrische Felder. Die Grenzlinien der Felder sind gegeben durch die Linie BB' und durch zwei die Punkte A und A' bogenförmig verbindende Kurven. Ein Druck längs der Linie BB' erzeugt eine Teilung in zwei durch BB' geschiedene Felder, deren Ladungen übereinstimmen mit der Ladung der Mittelfelder bei dem zuvor beschriebenen Versuche.

Röntgen[2]) untersuchte die Erregung von Quarzzylindern, welche einer gleichförmigen Drillung um ihre Achse unterworfen wurden. Die Achse der Zylinder fiel sehr nahe mit der Hauptachse des Quarzes zusammen. Die Drillung erzeugte eine Teilung des Zylindermantels in vier abwechselnd positive und negative Sektoren, ein sehr merkwürdiges Resultat, welches mit den Symmetrieverhältnissen des Kristalls in vollem Widerspruche zu stehen scheint. Voigt[3]) hat indessen gezeigt, daß es aus den Grundformeln der Theorie abgeleitet werden kann, daß also die Beobachtungen von Röntgen umgekehrt eine ausgezeichnete Stütze dieser Theorie bilden. Ebenso zeigte sich, daß die Beobachtungen von Kundt mit den Folgerungen der Theorie in Übereinstimmung stehen.[4])

---

[1]) Kundt, Berl. Ber. **16**. 1883. 421.
[2]) Röntgen, Wied. Ann. **39**. 1889. 16.
[3]) Voigt, Gött. Abh. 1890, p. 55 u. 63.
[4]) Voigt, Lehrb. d. Krystallphys., Leipzig 1910, p. 894.

RÖNTGEN hat noch Beobachtungen angestellt über piezoelektrische Erregungen einer Quarzkugel durch einseitigen Druck. Die elastische Deformation einer Kristallkugel unter diesen Verhältnissen ist aber vorläufig der Theorie unzugänglich; ein Vergleich der RÖNTGENschen Beobachtungen mit der Theorie ist also nicht möglich.

III. Molekulare Theorie der Piezoelektrizität.[1])

12. Allgemeine Grundlagen der Theorie.

Die Beobachtungen am Turmalin haben uns zu der Anschauung geführt, daß die Moleküle des Turmalins eine permanente elektrische Polarisation in der Richtung der Hauptachse besitzen. Es liegt nahe, anzunehmen, daß die Moleküle aller Kristalle von elektrischen Polsystemen umgeben seien, welche ihren besonderen Symmetrieverhältnissen entsprechen. Bei hemimorph ausgebildeten Kristallen werden diese Polsysteme so anzuordnen sein, daß jedem positiven Pole ein negativer von gleicher Stärke entspricht, welcher ihm mit Bezug auf den Mittelpunkt des Moleküls diametral gegenüberliegt. Permanente elektrische Momente sind dann nur möglich bei Kristallen mit einer ausgezeichneten polaren Hauptachse. Die Vorstellung setzt ein vollkommen symmetrisches Verhalten der positiven und der negativen Elektrizität voraus. Sie tritt damit in Widerspruch mit den Tatsachen, aus welchen man auf eine wesentliche Verschiedenheit der positiven und der negativen Elektrizität schließen muß. Unsere Annahme besitzt daher nur den Charakter einer Hilfsvorstellung, welche sich für den vorliegenden Zweck durch ihre größere Einfachheit empfiehlt.

Es ist nun die Frage zu beantworten, wie bei einem Kristall, der durch eine regelmäßige Anordnung solcher Polsysteme gebildet wird, elektrische Momente infolge von Deformationen entstehen können. Man könnte vielleicht annehmen, daß das Gerüste, von welchem die elektrischen Pole getragen werden, auf rein mechanischem Wege deformiert werde, und daß dadurch die Polsysteme so verändert werden, daß sie ein elektrisches Moment annehmen, auch wenn sie von Hause aus ein solches nicht besitzen. Auf der anderen Seite sind wir aber gewöhnt, als Ursache elektrischer Momente elektrische Kräfte zu betrachten. Es scheint daher natürlicher, anzunehmen, daß die Verschiebung der Pole, welche wir als Ursache der entstehenden elektrischen Momente betrachten, durch elektrische Kräfte erzeugt werden. Solche Kräfte sind aber im Innern des Kristalls notwendig vorhanden, da jedes Molekül ein Sitz elektrischer Ladungen, also auch ein Ausgangspunkt elektrischer Kräfte ist. Im natürlichen Zustande des Kristalls müssen die Polsysteme in stabilem Gleichgewichte sich befinden. Die auf sie wirkenden elektrischen Kräfte müssen durch anderweitige Molekularwirkungen kompensiert werden. Wenn aber der Kristall deformiert wird, so werden die von den Molekülen ausgehenden elektrischen Kräfte geändert. Die so entstehenden elektrischen Zusatzkräfte wirken in entgegengesetztem Sinn auf die positive und die negative Elektrizität. Sie erzeugen elektrische Momente oder ändern die bei Kristallen mit ausgezeichneter Hauptachse schon vorhandenen. Mit Bezug auf den letzteren Fall ergibt sich aus den früheren Betrachtungen, daß nur die neu erregten Momente zur Beobachtung gelangen, da die permanenten Momente selbst durch elektrische Oberflächenschichten kompensiert werden. Durch diese Annahme wird nun die Möglichkeit gewonnen, eine molekulare Theorie der piezoelektrischen Erscheinungen zu entwickeln. Es ist einmal nötig, die mit den Molekülen verbundenen Polsysteme so zu bestimmen, daß sie den Symmetrie-

---

[1]) RIECKE, Gött. Abh. 38. 1892.

verhältnissen des Kristalls genügen. Man hat ferner die von diesen Polsystemen ausgeübten Potentiale zu berechnen und mit ihrer Hilfe die erwähnten Zusatzkräfte, welche durch Verschiebung und Drehung der Moleküle erzeugt werden. Es scheint natürlich, anzunehmen, daß die Momente, welche in der Volumeinheit durch die Zusatzkräfte erzeugt werden, von diesen ebenso abhängen, wie die durch irgend ein äußeres Feld erregten Momente von den Komponenten dieses Feldes. Setzen wir also voraus, daß die Achsen des Koordinatensystems mit den elektrischen Hauptachsen des Kristalls zusammenfallen, so sind die in der Richtung der Achsen in der Volumeinheit erregten Momente gleich den Komponenten der Zusatzkräfte multipliziert mit den entsprechenden elektrischen Konstanten.

Von den beiden Aufgaben, auf deren Lösung nach dem Vorhergehenden die Entwickelung der Theorie beruht, möge zunächst die eine, die Bestimmung der Zusatzkräfte, in Angriff genommen werden.

13. Die durch Translation und Rotation der Moleküle erzeugten Kräfte.

Einfluß der Translation. Die Koordinaten des Mittelpunktes des Moleküls A, für welches die induzierte elektrische Kraft bestimmt werden soll, seien im natürlichen Zustande des Kristalls x, y, z. Unter derselben Voraussetzung besitzt der Mittelpunkt eines anderen Moleküls B die Koordinaten x_1, y_1, z_1. Die Komponenten der von B auf A ausgeübten elektrischen Kraft sind gegeben durch:

$$X_1 = -\frac{\partial P_1}{\partial x} = \frac{\partial P_1}{\partial x_1} \qquad Y_1 = -\frac{\partial P_1}{\partial y} = \frac{\partial P_1}{\partial y_1} \qquad Z_1 = -\frac{\partial P_1}{\partial z} = \frac{\partial P_1}{\partial z_1} \,. \qquad (39)$$

Das von dem elektrischen Polsystem des Moleküls B ausgeübte Potential P_1 wird durch Kugelfunktionen dargestellt, welche später zu entwickeln sein werden. Der Mittelpunkt des Moleküls B erleide nun eine kleine Verschiebung mit den Komponenten u_1, v_1, w_1, während der Mittelpunkt von A an derselben Stelle bleibt; dadurch erhalten die Komponenten X_1, Y_1, Z_1 Zuwüchse, welche gegeben sind durch:

$$\left.\begin{aligned}
\delta X_1 &= \frac{\partial X_1}{\partial x_1}\cdot u_1 + \frac{\partial X_1}{\partial y_1}\cdot v_1 + \frac{\partial X_1}{\partial z_1}\cdot w_1 \\
\delta Y_1 &= \frac{\partial Y_1}{\partial x_1}\cdot u_1 + \frac{\partial Y_1}{\partial y_1}\cdot v_1 + \frac{\partial Y_1}{\partial z_1}\cdot w_1 \\
\delta Z_1 &= \frac{\partial Z_1}{\partial x_1}\cdot u_1 + \frac{\partial Z_1}{\partial y_1}\cdot v_1 + \frac{\partial Z_1}{\partial z_1}\cdot w_1 \,.
\end{aligned}\right\} (40)$$

Wir setzen der Einfachheit halber die Koordinaten x, y, z des Moleküls A gleich 0 und machen für u_1, v_1, w_1 den Ansatz

$$\left.\begin{aligned}
u_1 &= a_{11}x_1 + a_{12}y_1 + a_{13}z_1 \\
v_1 &= a_{21}x_1 + a_{22}y_1 + a_{23}z_1 \\
w_1 &= a_{31}x_1 + a_{32}y_1 + a_{33}z_1 \,,
\end{aligned}\right\} (41)$$

wo

$$a_{12} = a_{21} \,, \qquad a_{13} = a_{31} \quad \text{und} \quad a_{23} = a_{32} \,.$$

Es ergeben sich dann die Gleichungen:

$$
\left.\begin{aligned}
\delta X_1 &= \frac{\partial X_1}{\partial x_1} x_1 a_{11} + \frac{\partial X_1}{\partial y_1} y_1 a_{22} + \frac{\partial X_1}{\partial z_1} z_1 a_{33} + a_{23}\left(\frac{\partial X_1}{\partial y_1} z_1 + \frac{\partial X_1}{\partial z_1} y_1\right) + \\
&\quad + a_{31}\left(\frac{\partial X_1}{\partial z_1} x_1 + \frac{\partial X_1}{\partial x_1} z_1\right) + a_{12}\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1} y_1 + \frac{\partial X_1}{\partial y_1} x_1\right) \\
\delta Y_1 &= \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} x_1 a_{11} + \frac{\partial Y_1}{\partial y_1} y_1 a_{22} + \frac{\partial Y_1}{\partial z_1} z_1 a_{33} + a_{23}\left(\frac{\partial Y_1}{\partial y_1} z_1 + \frac{\partial Y_1}{\partial z_1} y_1\right) + \\
&\quad + a_{31}\left(\frac{\partial Y_1}{\partial z_1} x_1 + \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} z_1\right) + a_{12}\left(\frac{\partial Y_1}{\partial x_1} y_1 + \frac{\partial Y_1}{\partial y_1} x_1\right) \\
\delta Z_1 &= \frac{\partial Z_1}{\partial x_1} x_1 a_{11} + \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} y_1 a_{22} + \frac{\partial Z_1}{\partial z_1} z_1 a_{33} + a_{23}\left(\frac{\partial Z_1}{\partial y_1} z_1 + \frac{\partial Z_1}{\partial z_1} y_1\right) + \\
&\quad + a_{31}\left(\frac{\partial Z_1}{\partial z_1} x_1 + \frac{\partial Z_1}{\partial x_1} z_1\right) + a_{12}\left(\frac{\partial Z_1}{\partial x_1} y_1 + \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} x_1\right) \; .
\end{aligned}\right\} \quad (42)
$$

Nach unseren Voraussetzungen ist um das Molekül A eine unbegrenzte Anzahl von Molekülen B so verteilt, daß ein Raumgitter mit den Symmetrieverhältnissen des betreffenden Kristallsystems entsteht; die Verschiebungen der Mittelpunkte werden bei allen Molekülen B durch die Gleichungen (41) bestimmt. Jedes Molekül B gibt durch seine Verschiebung Veranlassung zu einer auf den Mittelpunkt von A wirkenden Kraft, deren Komponenten durch die Gleichungen (42) bestimmt werden. Wenn wir alle gleichgerichteten Komponenten addieren, so erhalten wir die Komponenten Ξ, H, Z der ganzen elektrischen Kraft, welche infolge der Deformation auf das Molekül A ausgeübt wird. Für diese ergeben sich daher die Werte:

$$
\left.\begin{aligned}
\Xi &= a_{11} \sum \frac{\partial X_1}{\partial x_1} x_1 + a_{22} \sum \frac{\partial X_1}{\partial y_1} y_1 + a_{33} \sum \frac{\partial X_1}{\partial z_1} z_1 \\
&\quad + a_{23}\left(\sum \frac{\partial X_1}{\partial y_1} z_1 + \sum \frac{\partial X_1}{\partial z_1} y_1\right) + a_{31}\left(\sum \frac{\partial X_1}{\partial z_1} x_1 + \sum \frac{\partial X_1}{\partial x_1} z_1\right) \\
&\quad + a_{12}\left(\sum \frac{\partial X_1}{\partial x_1} y_1 + \sum \frac{\partial X_1}{\partial y_1} y_1\right) \\
&\quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots
\end{aligned}\right\} \quad (43)
$$

Einfluß der Rotation. Den Mittelpunkt des Moleküls B machen wir zum Anfangspunkt eines Hilfskoordinatensystems, dessen Achsen parallel sind den Achsen des ursprünglichen. Die relativen Koordinaten von A gegen B setzen wir

$$
x - x_1 = \xi \qquad y - y_1 = \eta \qquad z - z_1 = \zeta \; . \tag{44}
$$

Nun werde das Molekül B samt dem mit ihm verbundenen Systeme elektrischer Pole um die drei Koordinatenachsen um kleine Winkel gedreht, und zwar sei der Betrag der Drehung um die Achse $\xi = l$, um $\eta = m$ und um $\zeta = n$. Die Veränderung, welche hierdurch in der von B auf A ausgeübten elektrischen Wirkung erzeugt wird, ergibt sich in folgender Weise. Mit dem Molekül A verbinden wir ein Koordinatensystem ξ', η', ζ', welches zunächst mit dem System ξ, η, ζ sich deckt. Statt nun das Molekül B zu drehen, drehen wir das Molekül A samt dem Koordinatensystem ξ', η', ζ' um die Achsen ξ, η, ζ um die Winkel $-l$, $-m$, $-n$; es komme dadurch in die neue Lage A'. Wir bestimmen die Kraft, welche von dem ungedrehten Molekül B auf A' ausgeübt wird; ihre Kom-

ponenten nach den Achsen ξ', η', ζ' sind gleich den Komponenten der Kraft, welche von dem gedrehten Molekül B auf A ausgeübt wird, genommen nach den Achsen ξ, η, ζ. Ziehen wir von diesen die Komponenten der ursprünglich vorhandenen Wirkung ab, so erhalten wir die gesuchte Veränderung.

Die Koordinaten des Punktes A' sind:

$$\xi + \eta n - \zeta m \quad , \qquad \eta + \zeta l - \xi n \quad , \qquad \zeta + \xi m - \eta l \quad . \tag{45}$$

Bezeichnen wir die Komponenten der von B auf A ausgeübten Kraft durch X_1, Y_1, Z_1, so sind die von dem ungedrehten Molekül auf A' ausgeübten Komponenten gegeben durch:

$$\left.\begin{aligned} X_1 + \delta X_1' &= X_1 + \frac{\partial X_1}{\partial \xi}(\eta n - \zeta m) + \frac{\partial X_1}{\partial \eta_1}(\zeta l - \xi n) + \frac{\partial X_1}{\partial \zeta}(\xi m - \eta l) \\ Y_1 + \delta Y_1' &= Y_1 + \frac{\partial Y_1}{\partial \xi}(\eta n - \zeta m) + \frac{\partial Y_1}{\partial \eta_1}(\zeta l - \xi n) + \frac{\partial Y_1}{\partial \zeta}(\xi m - \eta l) \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \tag{46}$$

Die Winkel zwischen den Achsen ξ, η, ζ und ξ', η', ζ' sind gegeben durch das folgende Schema:

	ξ	η	ζ
ξ'	$\sqrt{m^2 + n^2}$	$\pi/2 + n$	$\pi/2 - m$
η'	$\pi/2 - n$	$\sqrt{n^2 + l^2}$	$\pi/2 + l$
ζ'	$\pi/2 + m$	$\pi/2 - l$	$\sqrt{l^2 + m^2}$

Die Komponenten der auf A' ausgeübten Kraft genommen nach den Achsen ξ', η', ζ' werden somit:

$$\left.\begin{aligned} X_1' &= (X_1 + \delta X_1')\cos\sqrt{m^2+n^2} + (Y_1 + \delta Y_1')\cos(\pi/2 + n) + \\ &\qquad + (Z_1 + \delta Z_1')\cos(\pi/2 - m) \\ Y_1' &= (X_1 + \delta X_1')\cos(\pi/2 - n) + (Y_1 + \delta Y_1')\cos\sqrt{n^2 + l^2} + \\ &\qquad + (Z_1 + \delta Z_1')\cos(\pi/2 + l) \\ Z_1' &= (X_1 + \delta X_1')\cos(\pi/2 + m) + (Y_1 + \delta Y_1')\cos(\pi/2 - l) + \\ &\qquad + (Z_1 + \delta Z_1')\cos\sqrt{l^2 + m^2} \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

Nach dem zuvor Gesagten sind dies aber gleichzeitig die Komponenten der Wirkung, welche das um l, m, n gedrehte Molekül B auf den ursprünglich betrachteten Punkt A ausübt. Die Änderungen der Komponenten, welche durch die Drehung erzeugt werden, sind demnach:

$$\delta X_1 = X_1' - X_1 \qquad \delta Y_1 = Y_1' - Y_1 \qquad \delta Z_1 = Z_1' - Z_1 \quad .$$

Beachtet man, daß l, m, n sehr kleine Winkel sind, so ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} \delta X_1 &= \delta X_1' - n(Y_1 + \delta Y_1') + m(Z_1 + \delta Z_1') \\ \delta Y_1 &= \delta Y_1' - l(Z_1 + \delta Z_1') + n(X_1 + \delta X_1') \\ \delta Z_1 &= \delta Z_1' - m(X_1 + \delta X_1') + l(Y_1 + \delta Y_1') \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

oder mit Rücksicht auf die früheren Werte von $\delta X_1'$, $\delta Y_1'$, $\delta Z_1'$ und mit Vernachlässigung der Quadrate von l, m, n:

$$\begin{aligned} \delta X_1 = l\left(\frac{\partial X_1}{\partial \eta}\zeta - \frac{\partial X_1}{\partial \zeta}\eta\right) + m\left(\frac{\partial X_1}{\partial \zeta}\xi - \frac{\partial X_1}{\partial \xi}\zeta + Z_1\right) + \\ + n\left(\frac{\partial X_1}{\partial \xi}\eta - \frac{\partial X_1}{\partial \eta}\xi - Y_1\right) \cdot \end{aligned}$$

Setzt man ebenso wie früher die Koordinaten des Mittelpunktes von A gleich 0, so wird:

$$\xi = -x_1 \qquad \eta = -y_1 \qquad \zeta = -z_1 \quad .$$

und man erhält die Formeln:

$$\delta X_1 = l\left(\frac{\partial X_1}{\partial y_1} z_1 - \frac{\partial X_1}{\partial z_1} y_1\right) + m\left(\frac{\partial X_1}{\partial z_1} x_1 - \frac{\partial X_1}{\partial x_1} z_1 + Z_1\right) + \\ + n\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1} y_1 - \frac{\partial X_1}{\partial y_1} x_1 - Y_1\right)$$

. . . .

Werden alle Moleküle B bei der Deformation des Kristalles in übereinstimmender Weise gedreht, so wird auf A eine elektrische Kraft ausgeübt, deren Komponenten durch die Gleichungen bestimmt sind:

$$\left.\begin{aligned}
\Xi' &= l\sum\left(\frac{\partial X_1}{\partial y_1} z_1 - \frac{\partial X_1}{\partial z_1} y_1\right) + m\sum\left(\frac{\partial X_1}{\partial z_1} x_1 - \frac{\partial X_1}{\partial x_1} z_1 + Z_1\right) + \\
&\quad + n\sum\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1} y_1 - \frac{\partial X_1}{\partial y_1} x_1 - Y_1\right) \\
H' &= l\sum\left(\frac{\partial Y_1}{\partial y_1} z_1 - \frac{\partial Y_1}{\partial z_1} y_1 - Z_1\right) + m\sum\left(\frac{\partial Y_1}{\partial z_1} x_1 - \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} z_1\right) + \\
&\quad + n\sum\left(\frac{\partial Y_1}{\partial x_1} y_1 - \frac{\partial Y_1}{\partial y_1} x_1 + X_1\right) \\
Z' &= l\sum\left(\frac{\partial Z_1}{\partial y_1} z_1 - \frac{\partial Z_1}{\partial z_1} y_1 + Y_1\right) + m\sum\left(\frac{\partial Z_1}{\partial z_1} x_1 - \frac{\partial Z_1}{\partial x_1} z_1 - X_1\right) + \\
&\quad + n\sum\left(\frac{\partial Z_1}{\partial x_1} y_1 - \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} x_1\right) .
\end{aligned}\right\} \quad (49)$$

14. Potentiale und Kräfte einzelner Polsysteme.

Die Aufgabe, Polsysteme zu erfinden, welche den Symmetrieverhältnissen eines Kristalls entsprechen, ist eine völlig unbestimmte. Man kann dabei ausgehen von der Betrachtung irgendwelcher Kugelfunktionen und diese so spezialisieren, daß sie den gegebenen Symmetriebedingungen genügen. Im Interesse der Anschaulichkeit wird im folgenden ein anderes Verfahren benutzt werden. Wir gehen aus von der Betrachtung möglichst einfacher Systeme und suchen die Symmetriebedingungen durch passende Kombinationen derselben zu erfüllen. Für die in diesem Sinne erforderlichen fünf Systeme sollen im folgenden die Potentiale und ihre Differentialquotienten angegeben werden.

I. Das einachsige Polsystem.

Die Moleküle des Kristalls sind verbunden mit zwei entgegengesetzten elektrischen Polen; ihre Verbindungslinie geht durch den Mittelpunkt des Moleküls hindurch und wird durch ihn halbiert. Die Menge des in einem Pole vereinigten positiven oder negativen elektrischen Fluidums sei ε, die Projektionen der elektrischen Achse auf die Koordinatenachsen seien α, β, γ; die Komponenten des elektrischen Momentes nach den Koordinatenachsen seien

$$A = 2\alpha\varepsilon \qquad B = 2\beta\varepsilon \qquad \Gamma = 2\gamma\varepsilon \quad .$$

Bezeichnen wir wie früher die Koordinaten des wirkenden Moleküls B mit x_1, y_1, z_1, und setzen wir die Koordinaten des Punktes A, für welchen die Wirkung bestimmt werden soll, gleich 0, so wird das von B auf A ausgeübte Potential:

$$V = -\frac{A x_1 + B y_1 + \Gamma z_1}{r_1^3} . \tag{50}$$

Ferner ergeben sich für die Komponenten der Kraft die Werte:

$$X_1 = -\frac{A}{r_1^3} + \frac{3(A x_1 + B y_1 + \Gamma z_1) x_1}{r_1^5} . \tag{50'}$$

. . . .

Endlich werden die Differentialquotienten der Kraftkomponenten:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial X_1}{\partial x_1} &= \frac{3(3 A x_1 + B y_1 + \Gamma z_1)}{r_1^5} - \frac{15(A x_1 + B y_1 + \Gamma z_1) x_1^2}{r_1^7} \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \frac{\partial Y_1}{\partial z_1} &= \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} = \frac{3(\Gamma y_1 + B z_1)}{r_1^5} - \frac{15(A x_1 + B y_1 + \Gamma z_1) y_1 z_1}{r_1^7} \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \tag{51}$$

II. Das trigonale System.

Die Moleküle des Kristalls besitzen wieder eine ausgezeichnete Achse; in einer zu dieser Achse senkrechten Ebene liegen drei gleiche positive Pole in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks, das mit dem Molekül konzentrisch ist. Drei gleiche negative Pole liegen in den Ecken eines zweiten Dreiecks, durch welches das Dreieck der positiven Pole zu einem regelmäßigen Sechsecke ergänzt wird.

Erste Hauptlage des trigonalen Polsystems.

Um die Lage des Polsystems zu fixieren, machen wir den Mittelpunkt des Moleküls zum Mittelpunkt eines Hilfskoordinatenssystems ξ, η, ζ, dessen Achsen den Achsen x, y, z parallel sind. Die Achse ζ stehe senkrecht auf der Ebene des regulären Sechsecks, die Achse ξ möge durch eine mit einem positiven Pole verbundene Ecke hindurchgehen, so daß die Achse η zu einer der Seiten senkrecht steht. Die so bestimmte Lage des Polsystems bezeichnen wir als erste Hauptlage. Die Ladung der Pole sei ε, die Seite des regulären Sechseckes α. Es erweist sich dann, daß die elektrische Fernwirkung des Polsystems abhängt von dem Produkte aus ε und aus der dritten Potenz von α. Die Größe, durch welche die Wirkung des Polsystems charakterisiert wird, bezeichnen wir mit E; es ist dann:

$$E = 6 \varepsilon a_3^3 \alpha^3 , \tag{52}$$

wo a_3^3 ein Koeffizient ist, dessen numerischer Wert aus der Theorie der Kugelfunktionen bekannt ist.

Der Mittelpunkt des wirkenden Moleküls B besitze, wie früher, die Koordinaten x_1, y_1, z_1; die Koordinaten von A seien gleich 0, dann wird das von B auf A ausgeübte Potential:

$$V = -E \frac{x_1^3 - 3 x_1 y_1^2}{r_1^7} . \tag{53}$$

Hieraus ergeben sich für die Komponenten der ausgeübten Kraft und für ihre Differentialquotienten die Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned}
X_1 &= -3E\frac{x_1^2 - y_1^2}{r_1^7} + 7E\frac{x_1^4 - 3x_1^2y_1^2}{r_1^9}\\
Y_1 &= 6E\frac{x_1y_1}{r_1^7} + 7E\frac{x_1^3y_1 - 3x_1y_1^3}{r_1^9}\\
Z_1 &= +7E\frac{(x_1^3 - 3x_1y_1^2)z_1}{r_1^9}\quad.
\end{aligned}\right\}\tag{53'}$$

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial X_1}{\partial x_1} &= -6E\frac{x_1}{r_1^7} + 7E\frac{7x_1^3 - 9x_1y_1^2}{r_1^9} - 63E\frac{x_1^5 - 3x_1y_1^2}{r_1^{11}}\\
\frac{\partial Y_1}{\partial y_1} &= 6E\frac{x_1}{r_1^7} + 7E\frac{x_1^3 - 15x_1y_1^2}{r_1^9} - 63E\frac{x_1^3y_1^2 - 3x_1y_1^4}{r_1^{11}}\\
\frac{\partial Z_1}{\partial z_1} &= +7E\frac{x_1^3 - 3x_1y_1^2}{r_1^9} - 63E\frac{(x_1^3 - 3x_1y_1^2)z_1^2}{r_1^{11}}\\
\frac{\partial Y_1}{\partial z_1} = \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} &= -42E\frac{x_1y_1z_1}{r^9} - 63E\frac{(x_1^3y_1 - 3x_1y_1^3)z_1}{r_1^{11}}\\
\frac{\partial Z_1}{\partial x_1} = \frac{\partial X_1}{\partial z_1} &= 21E\frac{(x_1^2 - y_1^2)z_1}{r_1^9} - 63E\frac{(x_1^4 - 3x_1^2y_1^2)z_1}{r_1^{11}}\\
\frac{\partial X_1}{\partial y_1} = \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} &= 6E\frac{y_1}{r_1^7} - 21E\frac{x_1^2y_1 + y_1^3}{r_1^9} - 63E\frac{x_1^4y_1 - 3x_1^2y_1^3}{r_1^{11}}\quad.
\end{aligned}\right\}\tag{54}$$

Zweite Hauptlage des trigonalen Polsystems.

Die zweite Hauptlage des trigonalen Polsystems erhalten wir, wenn wir das von demselben gebildete reguläre Sechseck so legen, daß die y-Achse parallel mit dem Radiusvektor des ersten positiven Poles ist. Wir erhalten die entsprechenden Formeln, wenn wir in dem für die erste gefundenen die Buchstaben x und y vertauschen. Es wird somit:

$$\left.\begin{aligned}
X_1 &= +6E\frac{x_1y_1}{r_1^7} + 7E\frac{x_1y_1^3 - 3x_1^3y_1}{r_1^9}\\
Y_1 &= 3E\frac{x_1^2 - y_1^2}{r_1^7} + 7E\frac{y_1^4 - 3x_1^2y_1^2}{r_1^9}\\
Z_1 &= 7E\frac{(x_1^3 - 3x_1y_1^2)z_1}{r_1^9}\quad.\\
\frac{\partial X_1}{\partial x_1} &= 6E\frac{y_1}{r_1^7} + 7E\frac{y_1^3 - 15x_1^2y_1}{r_1^9} - 63E\frac{x_1^2y_1^3 - 3x_1^4y_1}{r_1^{11}}\\
\frac{\partial Y_1}{\partial y_1} &= -6E\frac{y_1}{r_1^7} + 7E\frac{7y_1^3 - 9x_1^2y_1}{r_1^9} - 63E\frac{y_1^5 - 3x_1^2y_1^3}{r_1^{11}}\\
\frac{\partial Z_1}{\partial z_1} &= 7E\frac{y_1^3 - 3x_1^2y_1}{r_1^9} - 63E\frac{(y_1^3 - 3x_1^2y_1)z_1^2}{r_1^{11}}\\
\frac{\partial Y_1}{\partial z_1} = \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} &= -21E\frac{(x_1^2 - y_1^2)z_1}{r_1^9} - 63E\frac{(y_1^4 - 3x_1^2y_1^2)z_1}{r_1^{11}}\\
\frac{\partial Z_1}{\partial x_1} = \frac{\partial X_1}{\partial z_1} &= -42E\frac{x_1y_1z_1}{r_1^9} - 63E\frac{(x_1y_1^3 - 3x_1^3y_1)z_1}{r_1^{11}}\\
\frac{\partial X_1}{\partial y_1} = \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} &= 6E\frac{x_1}{r_1^7} - 21E\frac{x_1^3 + x_1y_1^2}{r_1^9} - 63E\frac{x_1y_1^4 - 3x_1^3y_1^2}{r_1^{11}}\quad.
\end{aligned}\right\}\tag{55}$$

III. Das dihexagonale Polsystem.

Die Moleküle besitzen wieder eine ausgezeichnete Symmetrieachse, welche wir zur Achse ζ eines von dem Mittelpunkte eines Moleküls ausstrahlenden Hilfskoordinatensystems machen; seine Achsen seien parallel den Achsen x, y, z. In gleichen Abständen zu beiden Seiten des Mittelpunktes legen wir zwei Ebenen senkrecht zu der Achse ζ. In der oberen ziehen wir einen Kreis, dessen Mittelpunkt in der Achse ζ liegt, und konstruieren in demselben ein regelmäßiges Sechseck, dessen mit 1, 3, 5, 7, 9 und 11 bezeichnete Ecken mit positiven elektrischen Massen ε besetzt werden mögen. Wir zeichnen sodann ein zweites reguläres Sechseck, dessen mit 2, 4, 6, 8, 10 und 12 bezeichnete Ecken das vorige Sechseck zu einem regulären Zwölfeck ergänzen, und besetzen die Ecken mit negativen elektrischen Massen ε. Wir projizieren die beiden Sechsecke auf die untere parallele Ebene und besetzen die Ecken der Projektion mit elektrischen Massen entgegengesetzt denen der ursprünglichen Sechsecke. Wir legen die Achse ξ so, daß die Ebene, welche durch die Achse ζ und den Pol 1 hindurchgeht, mit der Ebene $\zeta\,\xi$ den Winkel $\pi/12$ einschließt. Die Linie 1, 12 steht dann auf der Achse ξ, 3, 4 auf der Achse η senkrecht. Die vom Mittelpunkt des Hilfskoordinatensystems nach den Ecken des oberen regulären Zwölfeckes gezogenen Radien mögen mit der Achse ζ den Winkel ϑ einschließen; ihre Länge werde bezeichnet mit δ. Die elektrische Fernwirkung des Polsystems hängt dann ab von dem Ausdruck:

$$H = 48\, a_6^{\,7}\, \varepsilon\, \delta^7 \cos\vartheta \sin^6\vartheta \quad . \tag{56}$$

Der numerische Wert des Koeffizienten $a_6^{\,7}$ folgt aus der Theorie der Kugelfunktionen. Der Mittelpunkt des wirkenden Moleküls habe die Koordinaten x_1, y_1, z_1; die Koordinaten von A seien gleich null, dann ergeben sich für das Potential und seine Differentialquotienten die Ausdrücke:

$$V = -H \frac{(3 x_1^5 y_1 - 10 x_1^3 y_1^3 + 3 x_1 y_1^5) z_1}{r_1^{15}} \quad . \tag{57}$$

$$\left.\begin{aligned}
X_1 &= -3H \frac{(5 x_1^4 y_1 - 10 x_1^2 y_1^3 + y_1^5) z_1}{r_1^{15}} + \\
&\qquad + 15 H \frac{(3 x_1^6 y_1 - 10 x_1^4 y_1^3 + 3 x_1^2 y_1^5) z_1}{r_1^{17}} \\
Y_1 &= -3H \frac{(x_1^5 - 10 x_1^3 y_1^2 + 5 x_1 y_1^4) z_1}{r_1^{15}} + \\
&\qquad + 15 H \frac{(3 x_1^5 y_1^2 - 10 x_1^3 y_1^4 + 3 x_1 y_1^6) z_1}{r_1^{17}} \\
Z_1 &= -\ \ H \frac{3 x_1^5 y_1 - 10 x_1^3 y_1^3 + 3 x_1 y_1^5}{r_1^{15}} + \\
&\qquad + 15 H \frac{(3 x_1^5 y_1 - 10 x_1^3 y_1^3 + 3 x_1 y_1^5) z_1^2}{r_1^{17}} \quad .
\end{aligned}\right\} \tag{57'}$$

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial X_1}{\partial x_1} &= -60 H \frac{(x_1^3 y_1 - x_1 y_1^3) z_1}{r_1^{15}} + 15 H \frac{(33 x_1^5 y_1 - 70 x_1^3 y_1^3 + 9 x_1 y_1^5) z_1}{r_1^{17}} \\
&\quad - 15 \cdot 17 H \frac{(3 x_1^7 y_1 - 10 x_1^5 y_1^3 + 3 x_1^3 y_1^5) z_1}{r_1^{19}}
\end{aligned}\right\} \tag{58}$$

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial Y_1}{\partial y_1} &= \quad 60\,H\frac{(x_1^3 y_1 - x_1 y_1^3)z_1}{r_1^{15}} + 15\,H\frac{(9\,x_1^5 y_1 - 70\,x_1^3 y_1^3 + 33\,x_1 y_1^5)z_1}{r_1^{17}} \\
&\quad - 15\cdot 17\,H\frac{(3\,x_1^5 y_1^3 - 10\,x_1^3 y_1^5 + 3\,x_1 y_1^7)z_1}{r_1^{19}} \\
\frac{\partial Z_1}{\partial z_1} &= \quad 45\,H\frac{(3\,x_1^5 y_1 - 10\,x_1^3 y_1^3 + 3\,x_1 y_1^5)z_1}{r_1^{17}} \\
&\quad - 15\cdot 17\,H\frac{(3\,x_1^5 y_1 - 10\,x_1^3 y_1^3 + 3\,x_1 y_1^5)z_1^3}{r_1^{19}} \quad . \\
\frac{\partial Y_1}{\partial z_1} = \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} &= -\quad 3\,H\frac{x_1^5 - 10\,x_1^3 y_1^2 + 5\,x_1 y_1^4}{r_1^{15}}\left(1 - 15\,\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) \\
&\quad + 15\,H\frac{3\,x_1^5 y_1^2 - 10\,x_1^3 y_1^4 + 3\,x_1 y_1^6}{r_1^{17}}\left(1 - 17\,\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) \\
\frac{\partial Z_1}{\partial x_1} = \frac{\partial X_1}{\partial z_1} &= -\quad 3\,H\frac{5\,x_1^4 y_1 - 10\,x_1^2 y_1^3 + y_1^5}{r_1^{15}}\left(1 - 15\,\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) \\
&\quad + 15\,H\frac{3\,x_1^6 y_1 - 10\,x_1^4 y_1^3 + 3\,x_1^2 y_1^5}{r_1^{17}}\left(1 - 17\,\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) \\
\frac{\partial X_1}{\partial y_1} = \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} &= -15\,H\frac{(x_1^4 - 6\,x_1^2 y_1^2 + y_1^4)z_1}{r_1^{15}} + \\
&\quad + 45\,H\frac{(x_1^6 - 5\,x_1^4 y_1^2 - 5\,x_1^2 y_1^4 + y_1^6)z_1}{r_1^{17}} \\
&\quad - 15\cdot 17\,H\frac{(3\,x_1^6 y_1^2 - 10\,x_1^4 y_1^4 + 3\,x_1^2 y_1^6)z_1}{r_1^{19}} \quad .
\end{aligned}\right\} \quad (58)$$

IV. Das tetraedrische Polsystem.

Die Ecken eines Würfels verbinden wir so, daß zwei um 90^0 gegeneinander gewendete Tetraeder entstehen. Die Ecken des einen besetzen wir mit positiven elektrischen Polen von der Stärke ε, die Ecken des anderen mit negativen Polen von derselben Stärke. Den Mittelpunkt des Würfels machen wir zum Mittelpunkt eines rechtwinkligen Hilfskoordinatensystems ξ, η, ζ. Die Achse ζ sei parallel der einen Würfelkante; mit Bezug auf die beiden anderen Achsen machen wir zwei verschiedene Festsetzungen.

Erste Hauptlage: Die Achsen ξ, η seien parallel mit den beiden anderen Würfelkanten.

Zweite Hauptlage: Die Achsen ξ, η gehen durch zwei gegenüberliegende Würfelkanten.

Die halbe Würfeldiagonale besitze die Länge δ; der spitze Winkel, welchen eine Würfeldiagonale mit der Achse ζ einschließt, sei ϑ. Dann wird die elektrische Fernwirkung des Systems bestimmt durch den Ausdruck:

$$\varDelta = 16\,a_2^3\,\varepsilon\,\delta^3\,\mathfrak{P}_2^3(\cos\vartheta)\sin\vartheta \quad . \tag{59}$$

Der Wert von $a_2^3\,\mathfrak{P}_2^3(\cos\vartheta)\sin\vartheta$ ergibt sich aus der Theorie der Kugelfunktionen. Die Werte der Potentiale und ihrer Differentialquotienten sind im folgenden zusammengestellt. Dabei ist wieder vorausgesetzt, daß die Achsen ξ, η, ζ den Achsen x, y, z parallel sind.

Erste Hauptlage.

$$V = -\Delta \frac{x_1 y_1 z_1}{r_1^7} \quad . \tag{60}$$

$$X_1 = -\Delta \frac{y_1 z_1}{r_1^7} + 7\Delta \frac{x_1^2 y_1^2 z_1}{r_1^9} \quad . \tag{60'}$$

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial X_1}{\partial x_1} &= 21\Delta \frac{x_1 y_1 z_1}{r_1^9} - 7\cdot 9\Delta \frac{x_1^3 y_1 z_1}{r_1^{11}} \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\frac{\partial Y_1}{\partial z_1} = \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} &= 6\Delta \frac{x_1}{r_1^7} - 7\Delta \frac{x_1^3}{r_1^9} - 7\cdot 9\Delta \frac{x_1 y_1^2 z_1^2}{r_1^{11}} \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\frac{\partial X_1}{\partial y_1} = \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} &= 6\Delta \frac{z_1}{r_1^7} - 7\Delta \frac{z_1^3}{r_1^9} - 7\cdot 9\Delta \frac{x_1^2 y_1^2 z_1}{r_1^{11}} \quad .
\end{aligned}\right\} \tag{61}$$

Zweite Hauptlage.

$$V = -\frac{1}{2}\Delta \frac{(x_1^2 - y_1^2) z_1}{r_1^7} \quad . \tag{62}$$

$$\left.\begin{aligned}
X_1 &= -\Delta \frac{x_1 z_1}{r_1^7} + \frac{7}{2}\Delta \frac{(x_1^3 - x_1 y_1^2) z_1}{r_1^9} \\
Y_1 &= \Delta \frac{y_1 z_1}{r_1^7} + \frac{7}{2}\Delta \frac{(x_1^2 y_1 - y_1^3) z_1}{r_1^9} \\
Z_1 &= -\Delta \frac{x_1^2 - y_1^2}{r_1^7}\left\{1 - 7\frac{z_1^2}{r_1^2}\right\} \quad .
\end{aligned}\right\} \tag{62'}$$

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial X_1}{\partial x_1} &= -\Delta \frac{z_1}{r_1^7} + \frac{7}{2}\Delta \frac{(5x_1^2 - y_1^2) z_1}{r_1^9} - \frac{7\cdot 9}{2}\frac{(x_1^4 - x_1^2 y_1^2) z_1}{r_1^{11}} \\
\frac{\partial Y_1}{\partial y_1} &= \Delta \frac{z_1}{r_1^7} + \frac{7}{2}\Delta \frac{(x_1^2 - 5y_1^2) z_1}{r_1^9} - \frac{7\cdot 9}{2}\frac{(x_1^2 y_1^2 - y_1^4) z_1}{r_1^{11}} \\
\frac{\partial Z_1}{\partial z_1} &= 21\Delta \frac{x_1^2 - y_1^2}{r_1^9}\left(1 - 3\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) z_1 \\
\frac{\partial Y_1}{\partial z_1} = \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} &= \Delta \frac{y_1}{r_1^7}\left(1 - 7\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) + \frac{7}{2}\Delta \frac{x_1^2 y_1 - y_1^3}{r_1^9}\left(1 - 9\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) \\
\frac{\partial Z_1}{\partial x_1} = \frac{\partial X_1}{\partial z_1} &= -\Delta \frac{x_1}{r_1^7}\left(1 - 7\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) + \frac{7}{2}\Delta \frac{x_1^3 - x_1 y_1^2}{r_1^9}\left(1 - 9\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) \\
\frac{\partial X_1}{\partial y_1} = \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} &= -\frac{7\cdot 9}{2}\Delta \frac{(x_1^3 y_1 - x_1 y_1^3) z_1}{r_1^{11}} \quad .
\end{aligned}\right\} \tag{63}$$

V. Das ditetragonale Polsystem.

Durch den Mittelpunkt des Moleküls ziehen wir eine Achse ζ parallel zu der z-Achse des Koordinatensystems. Auf derselben markieren wir zu beiden Seiten des Mittelpunktes zwei Punkte in gleichem Abstande von diesem und legen durch sie zwei Ebenen parallel zu der xy-Ebene. Wir zeichnen in den letzteren zwei regelmäßige Achtecke konzentrisch zu der Achse ζ, so daß ihre Projektionen auf die xy-Ebene zusammenfallen. Die Ecken des oberen Achteckes besetzen wir abwechselnd mit positiven und negativen elektrischen Polen

von der Stärke ε; den mit positiven Polen besetzten Ecken geben wir die Nummern 1, 3, 5, 7, den mit negativen Polen besetzten die Nummern 2, 4, 6, 8. Die entsprechenden Ecken des unteren Achteckes werden in entgegengesetztem Sinne mit elektrischen Polen beladen. Die mit der x-Achse parallele Achse ξ liege so, daß die durch die ζ-Achse und die Ecke 1 bestimmte Ebene mit der $\xi\zeta$-Ebene den Winkel $\pi/8$ einschließe. Die Seite 1, 8 des Achteckes steht dann senkrecht zur x-Achse. Haben δ und ϑ dieselbe Bedeutung wie in den früheren analogen Fällen, so ist die elektrische Fernwirkung des Polsystems bestimmt durch den Ausdruck:

$$\Theta = 64\, a_4{}^5 \varepsilon \delta^5 \cos\vartheta \sin^4\vartheta \quad . \tag{64}$$

Für das Potential und seine Differentialquotienten gelten die Ausdrücke:

$$V = -\Theta \frac{(x_1{}^3 y_1 - x_1 y_1{}^3) z_1}{r_1{}^{11}} \quad . \tag{65}$$

$$\left.\begin{aligned}
X_1 &= -\Theta \frac{(3 x_1{}^2 y_1{}^2 - y_1{}^3) z_1}{r_1{}^{11}} + 11\,\Theta \frac{(x_1{}^4 y_1 - x_1{}^2 y_1{}^3) z_1}{r_1{}^{13}} \\
Y_1 &= -\Theta \frac{(x_1{}^3 - 3 x_1 y_1{}^2) z_1}{r_1{}^{11}} + 11\,\Theta \frac{(x_1{}^3 y_1{}^2 - x_1 y_1{}^4) z_1}{r_1{}^{13}} \\
Z_1 &= -\Theta \frac{x_1{}^3 y_1 - x_1 y_1{}^3}{r_1{}^{11}} \left(1 - 11 \frac{z_1{}^2}{r_1{}^2}\right) \quad .
\end{aligned}\right\} \tag{65'}$$

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial X_1}{\partial x_1} &= -6\,\Theta \frac{x_1 y_1 z_1}{r_1{}^{11}} + 11\,\Theta \frac{(7 x_1{}^3 y_1 - 3 x_1 y_1{}^3) z_1}{r_1{}^{13}} - \\
&\qquad - 11 \cdot 13\,\Theta \frac{(x_1{}^5 y_1 - x_1{}^3 y_1{}^3) z_1}{r_1{}^{15}} \\
\frac{\partial Y_1}{\partial y_1} &= 6\,\Theta \frac{x_1 y_1 z_1}{r_1{}^{11}} + 11\,\Theta \frac{(3 x_1{}^3 y_1 - 7 x_1 y_1{}^3) z_1}{r_1{}^{13}} - \\
&\qquad - 11 \cdot 13\,\Theta \frac{(x_1{}^3 y_1{}^3 - x_1 y_1{}^5) z_1}{r_1{}^{15}} \\
\frac{\partial Z_1}{\partial z_1} &= 11\,\Theta \frac{x_1{}^3 y_1 - x_1 y_1{}^3}{r_1{}^{13}} \left(3 - 13 \frac{z_1{}^2}{r_1{}^2}\right) z_1 \\
\frac{\partial Y_1}{\partial z_1} = \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} &= -\Theta \frac{x_1{}^3 - 3 x_1 y_1{}^2}{r_1{}^{11}} \left(1 - 11 \frac{z_1{}^2}{r_1{}^2}\right) + \\
&\qquad + 11\,\Theta \frac{x_1{}^3 y_1{}^2 - x_1 y_1{}^4}{r_1{}^{13}} \left(1 - 13 \frac{z_1{}^2}{r_1{}^2}\right) \\
\frac{\partial Z_1}{\partial x_1} = \frac{\partial X_1}{\partial z_1} &= -\Theta \frac{3 x_1{}^2 y_1 - y_1{}^3}{r_1{}^{11}} \left(1 - 11 \frac{z_1{}^2}{r_1{}^2}\right) + \\
&\qquad + 11\,\Theta \frac{x_1{}^4 y_1 - x_1{}^2 y_1{}^3}{r_1{}^{13}} \left(1 - 13 \frac{z_1{}^2}{r_1{}^2}\right) \quad . \\
\frac{\partial X_1}{\partial y_1} = \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} &= -3\,\Theta \frac{(x_1{}^2 - y_1{}^2) z_1}{r_1{}^{11}} + 11\,\Theta \frac{(x_1{}^4 - y_1{}^4) z_1}{r_1{}^{13}} - \\
&\qquad - 11 \cdot 13\,\Theta \frac{(x_1{}^4 y_1{}^2 - x_1{}^2 y_1{}^4) z_1}{r_1{}^{15}} \quad .
\end{aligned}\right\} \tag{66}$$

15. Einfluß der Symmetrieverhältnisse auf die Werte der Molekularsummen.

Die Kräfte, welche bei einer Verschiebung des Molekularsystems auf den Mittelpunkt A eines beliebigen Moleküls ausgeübt werden, sind dargestellt durch Summen von folgender Form:

$$\sum \frac{x^\alpha y^\beta z^\gamma}{r^\varkappa} \, ,$$

welche sich über alle Moleküle des Systems mit Ausnahme des betrachteten erstrecken. Ist ein Symmetriezentrum vorhanden, so muß $\alpha + \beta + \gamma$ gerade sein. Ist die z-Achse eine zweizählige Symmetrieachse, so entspricht jedem Punkt mit den Koordinaten x, y, z ein anderer mit den Koordinaten $-x, -y, z$. Wenn also $\alpha + \beta$ ungerade ist, so zerstören sich je zwei Terme der Summe und diese verschwindet. Ist die x-Achse eine zweizählige Symmetrieachse, so darf ebenso $\beta + \gamma$, ist die y-Achse eine solche, $\gamma + \alpha$ nur gerade Werte besitzen.

Wenn ferner die xy-Ebene eine Symmetrieebene ist, so entspricht jedem Punkt x, y, z ein Punkt $x, y, -z$, und es wird daher die Molekularsumme stets verschwinden, wenn γ ungerade ist; das entsprechende gilt, wenn die anderen Koordinatenebenen Symmetrieebenen sind. Sind alle drei Koordinatenebenen Symmetrieebenen, so sind ungerade Werte von α, β, γ überhaupt ausgeschlossen.

Symmetrieeigenschaften des hexagonalen Systems. Die Mittelpunkte der Moleküle seien so verteilt, daß das von ihnen gebildete Raumgitter gegen alle drei Koordinatenebenen symmetrisch, daß aber außerdem die z-Achse eine sechszählige Symmetrieachse ist. Wir werden eine derartige Verteilung der Moleküle etwa dadurch erhalten, daß wir in der Ebene xy ein Netz von lauter gleichseitigen Dreiecken ziehen, bei welchem die Richtung einer Seite der x-Achse parallel ist, während der Mittelpunkt des Koordinatensystems mit der Ecke eines Dreieckes zusammenfällt. Zu diesem in der xy-Ebene liegenden Netz fügen wir dann in äquidistanten zu der xy-Ebene parallelen Ebenen ebensolche Netze hinzu, deren Projektion auf die xy-Ebene durch das zuerst gezeichnete Netz gegeben ist. Betrachten wir mit Bezug auf dieses Punktsystem Summen von der Form:

$$\sum \frac{x^\alpha y^\beta z^\gamma}{r^\varkappa} \, ,$$

so sind nach dem Vorhergehenden ungerade Werte von α, β, γ von vornherein ausgeschlossen.

Ist die z-Achse eine sechszählige Symmetrieachse, so wird das Punktsystem in sich selber übergeführt, wenn wir eine Drehung von $\frac{\pi}{3}$ um die z-Achse ausführen. Drehen wir das Koordinatensystem um diesen Winkel, so dürfen dadurch die Werte der Molekularsummen nicht geändert werden. Daraus ergeben sich die folgenden Bedingungsgleichungen für die Molekularsummen:

$$\left.\begin{aligned}
&\sum \frac{x^2 z^\gamma}{r^\varkappa} = \sum \frac{y^2 z^\gamma}{r^\varkappa}, \quad \sum \frac{x^4 z^\gamma}{r^\varkappa} = \sum \frac{y^4 z^\gamma}{r^\varkappa} = 3 \sum \frac{x^2 y^2 z^\gamma}{r^\varkappa} \, , \\
&\sum \frac{(x^6 + x^4 y^2) z^\gamma}{r^\varkappa} = \sum \frac{(y^6 + x^2 y^4) z^\gamma}{r^\varkappa}, \quad \sum \frac{(x^6 - 5 x^4 y^2 - 5 x^2 y^4 + y^6) z^\gamma}{r^\varkappa} = 0, \\
&\sum \frac{x^6 z^\gamma}{r^\varkappa} = \sum \frac{(2 x^4 y^2 + 3 x^2 y^4) z^\gamma}{r^\varkappa}, \quad \sum \frac{y^6 z^\gamma}{r^\varkappa} = \sum \frac{(3 x^4 y^2 + 2 x^2 y^4) z^\gamma}{r^\varkappa} \, , \\
&\sum \frac{(x^8 + 2 x^6 y^2) z^\gamma}{r^\varkappa} = \sum \frac{(y^8 + 2 x^2 y^6) z^\gamma}{r^\varkappa} \, , \\
&\sum \frac{(3 x^6 y^2 - 10 x^4 y^4 + 3 x^2 y^6) z^\gamma}{r^\varkappa} = \sum \frac{(3 x^8 - 70 x^4 y^4 + 3 y^8) z^\gamma}{r^\varkappa} = 0 \, .
\end{aligned}\right\} \quad (67)$$

Symmetrieeigenschaften des rhombischen, quadratischen und regulären Systems. Bei dem rhombischen System liegen die Mittelpunkte der Moleküle in den Punkten eines von rechtwinkligen Parallelepipeden gebildeten Raumgitters. Die drei Koordinatenachsen sind zweizählige Symmetrieachsen, die drei Koordinatenebenen Symmetrieebenen. Es können nur Molekularsummen mit geraden Potenzen von x, y, z auftreten.

Im quadratischen System nehmen wir die z-Achse zur vierzähligen Symmetrieachse; wir erhalten dann:

$$\sum \frac{x^{2\alpha} y^{2\beta} z^{2\gamma}}{r^{\varkappa}} = \sum \frac{x^{2\beta} y^{2\alpha} z^{2\gamma}}{r^{\varkappa}} \quad . \tag{68}$$

Im regulären System ist endlich:

$$\left. \begin{aligned} \sum \frac{x^{2\alpha} y^{2\beta} z^{2\gamma}}{r^{\varkappa}} &= \sum \frac{x^{2\beta} y^{2\gamma} z^{2\alpha}}{r^{\varkappa}} = \sum \frac{x^{2\gamma} y^{2\alpha} z^{2\beta}}{r^{\varkappa}} = \\ &= \sum \frac{x^{2\alpha} y^{2\gamma} z^{2\beta}}{r^{\varkappa}} = \sum \frac{x^{2\beta} y^{2\alpha} z^{2\gamma}}{r^{\varkappa}} = \sum \frac{x^{2\gamma} y^{2\beta} z^{2\alpha}}{r^{\varkappa}} \quad . \end{aligned} \right\} \tag{69}$$

16. Elektrische Kräfte, welche bei der Deformation spezieller Molekularsysteme entstehen.

In den allgemeinen Ausdrücken für die Komponenten ξ, η, ζ und ξ', η', ζ' werden wir im folgenden die Werte substituieren, welche sich in § 13 für die von den verschiedenen Polsystemen ausgeübten Kraftkomponenten und ihre Differentialquotienten ergeben haben. Wir lassen dabei gleichzeitig die Vereinfachungen eintreten, welche durch die Symmetriebedingungen der Systeme herbeigeführt werden.

I. Moleküle mit einachsigem Polsystem.

Wir lassen die z-Achse des Koordinatensystems mit der Richtung der elektrischen Achse zusammenfallen, so daß die elektrischen Momente α und β gleich null werden; dann ergeben sich die folgenden Werte für die Komponenten Ξ, H, Z und Ξ', H', Z'.

$$\left. \begin{aligned} \Xi = 3\Gamma \sum \frac{x_1 z_1}{r_1^5}\left(1 - 5\frac{x_1^2}{r_1^2}\right) a_{11} - 15\Gamma \sum \frac{x_1 y_1^2 z_1}{r_1^7} a_{22} &+ \\ + 3\Gamma \sum \frac{x_1 z_1}{r_1^5}\left(1 - 5\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) a_{33}& \\ + 3\Gamma \sum \frac{x_1 y_1}{r_1^5}\left(1 - 10\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) a_{23} + 3\Gamma \sum \left(\frac{x_1^2 + z_1^2}{r_1^5} - 10\frac{x_1^2 z_1^2}{r_1^7}\right) a_{31} &+ \\ + 3\Gamma \sum \frac{y_1 z_1}{r_1^5}\left(1 - 10\frac{x_1^2}{r_1^2}\right) a_{12}& \\ H = -15\Gamma \sum \frac{x_1^2 y_1 z_1}{r_1^7} a_{11} + 3\Gamma \sum \frac{y_1 z_1}{r_1^5}\left(1 - 5\frac{y_1^2}{r_1^2}\right) a_{22} &+ \\ + 3\Gamma \sum \frac{y_1 z_1}{r_1^5}\left(1 - 5\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) a_{33}& \\ + 3\Gamma \cdot \sum \left(\frac{y_1^2 + z_1^2}{r_1^5} - 10\frac{y_1^2 z_1^2}{r_1^7}\right) a_{23} + 3\Gamma \sum \frac{x_1 y_1}{r_1^5}\left(1 - 10\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) a_{31} &+ \\ + 3\Gamma \sum \frac{x_1 z_1}{r_1^5}\left(1 - 10\frac{y_1^2}{r_1^2}\right) a_{12}& \cdot \end{aligned} \right\} \tag{70}$$

$$\left.\begin{aligned} Z = 3\Gamma\sum\frac{x_1^2}{r_1^5}\left(1 - 5\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)a_{11} + 3\Gamma\sum\frac{y_1^2}{r_1^5}\left(1 - 5\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)a_{22} + \\ + 3\Gamma\sum\frac{z_1^2}{r_1^5}\left(3 - 5\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)a_{33} \\ + 6\Gamma\sum\frac{y_1 z_1}{r_1^5}\left(2 - 5\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)a_{23} + 6\Gamma\sum\frac{z_1 x_1}{r_1^5}\left(2 - 5\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)a_{31} + \\ + 6\Gamma\sum\frac{x_1 y_1}{r_1^5}\left(1 - 5\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)a_{12} \quad . \end{aligned}\right\} \quad (70)$$

$$\left.\begin{aligned} \Xi' &= -3\Gamma\sum\frac{x_1 y_1}{r_1^5}\cdot l - \Gamma\sum\frac{1}{r_1^3}\left(1 - \frac{3x_1^2}{r_1^2}\right)\cdot m \\ H' &= \Gamma\sum\frac{1}{r_1^3}\left(1 - \frac{3y_1^2}{r_1^2}\right)\cdot l + 3\Gamma\sum\frac{x_1 y_1}{r_1^5}\cdot m \\ Z' &= 3\Gamma\sum\frac{y_1 z_1}{r_1^5}\cdot l - 3\Gamma\sum\frac{x_1 z_1}{r_1^5}\cdot m \quad . \end{aligned}\right\} \quad (70')$$

Eine Drehung um die z-Achse kann keinen Einfluß ausüben, da sie die Stellung der elektrischen Achsen nicht verändert.

Bei dem triklinen System werden die vorhergehenden Formeln unverändert Anwendung finden, da die bloße Existenz eines Symmetriezentrums keine Vereinfachung in den Werten der nur gerade Funktionen von x, y, z enthaltenden Molekularsummen bedingt.

Ist in dem monoklinen System die z-Achse eine zweizählige polare Symmetrieachse, so verschwinden alle mit ungeraden Produkten $x^\alpha y^\beta$ behafteten Summen; gleichzeitig besitzt das von den Mittelpunkten der Moleküle gebildete Raumgitter eine zur z-Achse senkrechte Symmetrieebene; ungerade Potenzen von z sind daher ausgeschlossen. Wir erhalten:

$$\left.\begin{aligned} \Xi &= 3\Gamma\sum\frac{x_1 y_1}{r_1^5}\left(1 - 10\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)a_{23} + 3\Gamma\sum\left(\frac{x_1^2 + z_1^2}{r_1^5} - 10\frac{x_1^2 z_1^2}{r_1^7}\right)\cdot a_{31} \\ H &= 3\Gamma\sum\left(\frac{y_1^2 + z_1^2}{r_1^5} - 10\frac{y_1^2 z_1^2}{r_1^7}\right)a_{23} + 3\Gamma\sum\frac{x_1 y_1}{r_1^5}\left(1 - 10\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)\cdot a_{31} \\ Z &= 3\Gamma\sum\frac{x_1^2}{r_1^5}\left(1 - 5\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)a_{11} + 3\Gamma\sum\frac{y_1^2}{r_1^5}\left(1 - 5\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)\cdot a_{22} \\ &\quad + 3\Gamma\sum\frac{z_1^2}{r_1^5}\left(3 - 5\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)a_{33} + 6\Gamma\sum\frac{x_1 y_1}{r_1^5}\left(1 - 5\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)\cdot a_{12} \quad . \end{aligned}\right\} \quad (71)$$

$$\left.\begin{aligned} \Xi' &= -3\Gamma\sum\frac{x_1 y_1}{r_1^5}\cdot l - \Gamma\sum\frac{1}{r_1^3}\left(1 - \frac{3x_1^2}{r_1^2}\right)\cdot m \\ H' &= \Gamma\sum\frac{1}{r_1^3}\left(1 - \frac{3y_1^2}{r_1^2}\right)\cdot l + 3\Gamma\sum\frac{x_1 y_1}{r_1^5}\cdot m \\ Z' &= 0 \quad . \end{aligned}\right\} \quad (71')$$

Es entsprechen diese Formeln der hemimorphen Gruppe des monoklinen Systems. Die hemiedrische Gruppe ist dadurch charakterisiert, daß eine zu der z-Achse senkrechte Symmetrieebene (E_z) existiert. Legen wir dementsprechend die elektrischen Achsen der Moleküle parallel der x-Achse des Koordinatensystems, so werden die elektrischen Momente B und Γ gleich null, und wir erhalten:

$$
\left.\begin{aligned}
\Xi = {} & 3A\cdot\sum\frac{x_1^2}{r_1^5}\left(3-5\frac{x_1^2}{r_1^2}\right)\cdot a_{11}+3A\sum\frac{y_1^2}{r_1^5}\left(1-5\frac{x_1^2}{r_1^2}\right)\cdot a_{22} \\
& + 3A\cdot\sum\frac{z_1^2}{r_1^2}\left(1-5\frac{x_1^2}{r_1^2}\right)\cdot a_{33}+6A\sum\frac{x_1y_1}{r_1^5}\left(2-5\frac{x_1^2}{r_1^2}\right)\cdot a_{12} \\
H = {} & 3A\sum\frac{x_1y_1}{r_1^5}\left(1-5\frac{x_1^2}{r_1^2}\right)\cdot a_{11}+3A\sum\frac{x_1y_1}{r_1^5}\left(1-5\frac{y_1^2}{r_1^2}\right)\cdot a_{22} \\
& -15A\cdot\sum\frac{x_1y_1z_1^2}{r_1^7}\cdot a_{33}+3A\sum\left(\frac{x_1^2+y_1^2}{r_1^5}-10\frac{x_1^2y_1^2}{r_1^7}\right)\cdot a_{12} \\
Z = {} & 3A\sum\frac{x_1y_1}{r_1^5}\left(1-10\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)\cdot a_{23}+3A\cdot\sum\left(\frac{x_1^2+z_1^2}{r_1^5}-10\frac{x_1^2z_1^2}{r_1^7}\right)\cdot a_{31}\,.
\end{aligned}\right\}\quad(72)
$$

$$
\left.\begin{aligned}
\Xi' &= 3A\cdot\sum\frac{x_1y_1}{r_1^5}\cdot n \\
H' &= -A\cdot\sum\frac{1}{r_1^3}\left(1-3\frac{y_1^2}{r_1^2}\right)\cdot n \\
Z' &= A\cdot\sum\frac{1}{r_1^3}\left(1-3\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)m\quad.
\end{aligned}\right\}\quad(72')
$$

In dem **rhombischen System** sind die drei Koordinatenebenen Symmetrieebenen des aus rechtwinkligen Parallelepipeden bestehenden Raumgitters; es sind daher alle Produkte mit ungeraden Potenzen der Koordinaten ausgeschlossen und wir erhalten die Gleichungen:

$$
\left.\begin{aligned}
\Xi &= 3\Gamma\cdot\sum\left(\frac{x_1^2+z_1^2}{r_1^5}-10\frac{x_1^2z_1^2}{r_1^7}\right)\cdot a_{31} \\
H &= 3\Gamma\sum\left(\frac{y_1^2+z_1^2}{r_1^5}-10\frac{y_1^2z_1^2}{r_1^7}\right)\cdot a_{23} \\
Z &= 3\Gamma\cdot\sum\frac{x_1^2}{r_1^5}\left(1-5\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)\cdot a_{11}+3\Gamma\cdot\sum\frac{y_1^2}{r_1^5}\left(1-5\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)\cdot a_{22}+ \\
&\qquad +3\Gamma\sum\frac{z_1^2}{r_1^5}\left(3-5\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)\cdot a_{33}\quad.
\end{aligned}\right\}\quad(73)
$$

$$
\left.\begin{aligned}
\Xi' &= -\Gamma\cdot\sum\frac{1}{r_1^3}\left(1-3\frac{x_1^2}{r_1^2}\right)\cdot m \\
H' &= \Gamma\cdot\sum\frac{1}{r_1^3}\left(1-3\frac{y_1^2}{r_1^2}\right)\cdot l \\
Z' &= 0\quad.
\end{aligned}\right\}\quad(73')
$$

Für das **quadratische System** gelten dieselben Formeln, nur sind hier die Achsen x und y einander gleichwertig, da das entsprechende Raumgitter aus geraden quadratischen Prismen besteht, deren Seitenflächen parallel den Ebenen xz und yz sind. Die Koeffizienten von a_{31} und a_{23}, ebenso von a_{11} und a_{22}, von $-m$ und l werden daher einander gleich.

Die letzten Formeln gelten endlich auch für das **hexagonale System** unter der Voraussetzung, daß die z-Achse eine sechszählige Symmetrieachse des Raumgitters ist. Aus den Symmetrieeigenschaften des Systems folgt die Gleichheit der Koeffizienten a_{31} und a_{23}, a_{11} und a_{22}, $-m$ und l.

II. Moleküle mit tetraedrischem Polsystem.

Wir betrachten zuerst ein dem rhombischen System angehörendes Molekularsystem; die Mittelpunkte der Moleküle bilden ein aus rechtwinkligen Parallelepipeden bestehendes Raumgitter, die Kanten sind parallel den Achsen des Koordinatensystems. In den Molekularsummen verschwinden alle mit ungeraden Potenzen der Koordinaten behafteten Terme.

Erste Hauptlage des tetraedrischen Polsystems.

Mit Rücksicht auf die Symmetriebedingungen ergeben sich die folgenden Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned}
\Xi &= \Delta \sum \left(6\,\frac{y_1^2+z_1^2}{r_1^7} - 7\,\frac{y_1^4+z_1^4}{r_1^9} - 126\,\frac{x_1^2 y_1^2 z_1^2}{r_1^{11}}\right)\cdot a_{23}\\
H &= \Delta \sum \left(6\,\frac{z_1^2+x_1^2}{r_1^7} - 7\,\frac{z_1^4+x_1^4}{r_1^9} - 126\,\frac{x_1^2 y_1^2 z_1^2}{r_1^{11}}\right)\cdot a_{31}\\
Z &= \Delta \sum \left(6\,\frac{x_1^2+y_1^2}{r_1^7} - 7\,\frac{x_1^4+y_1^4}{r_1^9} - 126\,\frac{x_1^2 y_1^2 z_1^2}{r_1^{11}}\right)\cdot a_{12}\quad .
\end{aligned}\right\}\quad (74)$$

$$\left.\begin{aligned}
\Xi' &= -\Delta\cdot\sum \left(6\,\frac{y_1^2-z_1^2}{r_1^7} - 7\,\frac{y_1^4-z_1^4}{r_1^9}\right)\cdot l\\
H' &= -\Delta\cdot\sum \left(6\,\frac{z_1^2-x_1^2}{r_1^7} - 7\,\frac{z_1^4-x_1^4}{r_1^9}\right)\cdot m\\
Z' &= -\Delta\cdot\sum \left(6\,\frac{x_1^2-y_1^2}{r_1^7} - 7\,\frac{x_1^4-y_1^4}{r_1^9}\right)\cdot n\quad .
\end{aligned}\right\}\quad (74')$$

Im quadratischen System sind die Achsen x und y einander gleichwertig; die Koeffizienten von a_{23} und a_{31}, ebenso von l und $-m$ werden einander gleich; Z' verschwindet. Im regulären System sind die Koeffizienten von a_{23}, a_{31} und a_{12} gleich; die Komponenten Ξ', H', Z' verschwinden schon deshalb, weil hier die Drehungen l, m und n gleich null sind.

Zweite Hauptlage des tetraedrischen Polsystems.

Mit Rücksicht auf die Symmetriebedingungen ergeben sich die folgenden Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned}
\Xi =\;& \Delta\sum\left\{-\frac{x_1^2+z_1^2}{r_1^7} + \frac{7}{2}\,\frac{(7x_1^2-y_1^2)z_1^2}{r_1^9} + \frac{7}{2}\,\frac{x_1^4-x_1^2y_1^2}{r_1^9}\left(1-18\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)\right\}\cdot a_{31}\\
H =\;& \Delta\sum\left\{\frac{y_1^2+z_1^2}{r_1^7} - \frac{7}{2}\,\frac{(7y_1^2-x_1^2)z_1^2}{r_1^9} - \frac{7}{2}\,\frac{y_1^2-x_1^2y_1^2}{r_1^9}\left(1-18\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)\right\}\cdot a_{23}\\
Z =\;& \Delta\sum\left\{-\frac{x_1^2}{r_1^7}\left(1-7\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) + \frac{7}{2}\,\frac{x_1^4-x_1^2y_1^2}{r_1^9}\left(1-9\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)\right\}\cdot a_{11}\\
&+ \Delta\sum\left\{\frac{y_1^2}{r_1^7}\left(1-7\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) - \frac{7}{2}\,\frac{y_1^4-x_1^2y_1^2}{r_1^9}\left(1-9\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)\right\}\cdot a_{22}\\
&+ 21\,\Delta\sum\frac{x_1^2-y_1^2}{r_1^9}\left(1-3\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)z_1^2\cdot a_{33}\quad .
\end{aligned}\right\}\quad (75)$$

$$\left.\begin{aligned}
\Xi' &= \Delta\sum\left\{-\frac{2x_1^2-y_1^2-z_1^2}{r_1^7} - \frac{7}{2}\,\frac{(x_1^2+y_1^2)z_1^2}{r_1^9} + \frac{7}{2}\,\frac{x_1^4-x_1^2y_1^2}{r_1^9}\right\}\cdot m\\
H' &= \Delta\sum\left\{-\frac{2y_1^2-x_1^2-z_1^2}{r_1^7} - \frac{7}{2}\,\frac{(x_1^2+y_1^2)z_1^2}{r_1^9} + \frac{7}{2}\,\frac{y_1^4-x_1^2y_1^2}{r_1^9}\right\}\cdot l\\
Z' &= 0\quad .
\end{aligned}\right\}\quad (75')$$

Im quadratischen System werden die Koeffizienten von a_{31} und a_{23}, ebenso die von a_{11} und a_{22} einander entgegengesetzt gleich; die Koeffizienten von m und l identisch.

III. Moleküle mit ditetragonalem Polsystem.

Da die z-Achse für das ditetragonale Polsystem eine vierzählige Symmetrieachse ist, so tritt dasselbe zuerst in dem quadratischen Systeme auf. Wenn aber die drei Koordinatenebenen Symmetrieebenen des von den Mittelpunkten der Moleküle gebildeten Raumgitters und überdies die Richtungen x und y gleichberechtigt sind, so ergeben sich mit Rücksicht auf die Symmetriebedingungen die folgenden Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} \Xi &= \Theta\cdot\sum\frac{x_1^4-3x_1^2y_1^2}{r_1^{11}}\left(1-11\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)\cdot a_{23} \\ H &= -\Theta\sum\frac{x_1^4-3x_1^2y_1^2}{r_1^{11}}\left(1-11\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)\cdot a_{31} \\ Z &= 0 \quad . \end{aligned}\right\}\quad(76)$$

$$\left.\begin{aligned} \Xi' &= -\Theta\cdot\sum\frac{x_1^4-3x_1^2y_1^2}{r_1^{11}}\left(1-11\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)\cdot l \\ H' &= -\Theta\cdot\sum\frac{x_1^4-3x_1^2y_1^2}{r_1^{11}}\left(1-11\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)\cdot m \\ Z' &= 2\,\Theta\cdot\sum\frac{x_1^4-3x_1^2y_1^2}{r_1^{11}}\left(1-11\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)\cdot n \quad . \end{aligned}\right\}\quad(76')$$

IV. Moleküle mit trigonalem Polsystem.

Aus der Anordnung des trigonalen Polsystems folgt, daß es in seinen beiden Hauptlagen nur in Kristallen des hexagonalen Systems auftreten kann, und zwar in solchen Gruppen, welche eine mit der z-Achse zusammenfallende dreizählige Symmetrieachse besitzen. Für das von den Mittelpunkten der Moleküle gebildete Raumgitter sind die Koordinatenebenen Symmetrieebenen; Produkte mit ungeraden Potenzen von x_1, y_1, z_1 verschwinden.

Erste Hauptlage des trigonalen Polsystems.

Mit Rücksicht auf die Symmetriebedingungen ergeben sich die folgenden Formeln:

$$\left.\begin{aligned} \Xi &= E\cdot\sum\left\{-6\frac{x_1^2}{r_1^7}+28\frac{x_1^4}{r_1^9}-63\frac{x_1^6-3x_1^4y_1^2}{r_1^{11}}\right\}\cdot(a_{11}-a_{22}) \\ H &= 2E\sum\left\{\;6\frac{x_1^2}{r_1^7}-28\frac{x_1^4}{r_1^9}+63\frac{x_1^6-3x_1^4y_1^2}{r_1^{11}}\right\}\cdot a_{12} \quad . \end{aligned}\right\}\quad(77)$$

Zweite Hauptlage des trigonalen Polsystems.

Hier ergeben sich die Formeln:

$$\left.\begin{aligned} \Xi &= 2E\cdot\sum\left\{6\frac{x_1^2}{r_1^7}-28\frac{x_1^4}{r_1^9}+63\frac{x_1^6-3x_1^4y_1^2}{r_1^{11}}\right\}\cdot a_{12} \\ H &= E\sum\left\{6\frac{x_1^2}{r_1^7}-28\frac{x_1^4}{r_1^9}+63\frac{x_1^6-3x_1^4y_1^2}{r_1^{11}}\right\}\cdot(a_{11}-a_{22}) \quad . \end{aligned}\right\}\quad(78)$$

V. Moleküle mit dihexagonalem Polsystem.

Bei dem dihexagonalen Polsystem ist die z-Achse eine sechszählige Symmetrieachse; es kann daher nur bei Kristallen des hexagonalen Systems auftreten. Mit Rücksicht auf die Symmetriebedingungen ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} \Xi &= -24\,H\cdot\sum\frac{x_1^4 y_1^2 - x_1^2 y_1^4}{r_1^{15}}\left(1 - 15\,\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)\cdot a_{23} \\ H &= +24\,H\sum\frac{x_1^4 y_1^2 - x_1^2 y_1^4}{r_1^{15}}\left(1 - 15\,\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) a_{31} \\ Z &= 0 \quad . \end{aligned}\right\} \quad (79)$$

$$\left.\begin{aligned} \Xi' &= 24\,H\cdot\sum\frac{x_1^4 y_1^2 - x_1^2 y_1^4}{r_1^{15}}\left(1 - 15\,\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)\cdot l \\ H' &= 24\,H\cdot\sum\frac{x_1^4 y_1^2 - x_1^2 y_1^4}{r_1^{15}}\left(1 - 15\,\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)\cdot m \\ Z' &= -48\,H\cdot\sum\frac{x_1^4 y_1^2 - x_1^2 y_1^4}{r_1^{15}}\left(1 - 15\,\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)\cdot n \quad . \end{aligned}\right\} \quad (79')$$

Beziehungen zwischen den Drehungen l, m, n und den Konstanten a_{ik} der Deformation. Im triklinen System haben wir die l, m, n als lineare Funktionen sämtlicher Deformationskonstanten einzuführen.

Im monoklinen System finden, vorausgesetzt, daß die Symmetrieebene zur z-Achse senkrecht steht, die Beziehungen statt:

$$\left.\begin{aligned} l &= \lambda_1 a_{31} + \lambda_2 a_{32} \\ m &= \mu_1 a_{31} + \mu_3 a_{32} \\ n &= \nu_1 a_{11} + \nu_2 a_{22} + \nu_3 a_{33} + \nu_4 a_{12} \quad . \end{aligned}\right\} \quad (80)$$

Im rhombischen System wird:

$$l = \lambda\cdot a_{23} \qquad m = \mu\, a_{31} \qquad n = \nu\cdot a_{12} \quad . \qquad (81)$$

Im quadratischen und hexagonalen System:

$$l = \varkappa\, a_{23} \qquad m = -\varkappa\cdot a_{31} \qquad n = 0 \quad . \qquad (81')$$

Im regulären System ist:

$$l = m = n = 0 \quad . \qquad (82)$$

Beziehungen zwischen den Koeffizienten a und den gewöhnlichen Deformationsgrößen der Elastizitätstheorie. Es gelten die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} x_x &= \frac{\partial u}{\partial x} = a_{11}\,, & y_y &= \frac{\partial v}{\partial y} = a_{22}\,, & z_z &= \frac{\partial w}{\partial z} = a_{33} \\ y_z &= \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} = 2a_{23} & z_x &= \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = 2a_{31} & x_y &= \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} = 2a_{12} \end{aligned}\right\} \quad (83)$$

17. Die piezoelektrischen Momente.

Die Komponenten der ganzen Kraft, welche durch Deformation eines Kristalls in der Mitte eines Moleküls erzeugt wird, sind gegeben durch:

$$\Xi + \Xi' \qquad H + H' \qquad Z + Z' \quad .$$

Die Elektrisierungskonstanten des Kristalls in der Richtung der drei Koordinatenachsen seien beziehungsweise $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\varkappa_3$. Dann sind die auf die Volumeinheit bezogenen Komponenten des piezoelektrischen Moments gegeben durch:

$$p_1 = \varkappa_1 \Xi + \Xi' \qquad p_2 = \varkappa_2 H + H' \qquad p_3 = \varkappa_3 Z + Z' \quad . \tag{84}$$

Ist die z-Achse eine ausgezeichnete Hauptachse des Kristalls, so ist:

$$\varkappa_1 = \varkappa_2 \quad .$$

Sind alle drei Koordinatenachsen unter sich gleichwertig, so ist:

$$\varkappa_1 = \varkappa_2 = \varkappa_3 \quad .$$

Bei dem triklinen und dem monoklinen System, sowie bei den beiden Gruppen des rhombischen Systems genügt die Verbindung eines einfachen Polsystems mit den Molekülen des Kristalls. Beim quadratischen und dem hexagonalen System kann aber in vielen Fällen den Symmetriebedingungen nur dadurch genügt werden, daß die Kristallmoleküle gleichzeitig mit mehreren unserer einfachen Polsysteme verbunden werden. Es ist daher zweckmäßig für die letzteren, entsprechende Zeichen einzuführen; wir wählen dazu die in den Potentialen auftretenden charakteristischen Konstanten und verstehen daher unter

Γ das einachsige Polsystem mit der Achse parallel der z-Achse.
A das einachsige Polsystem mit der Achse parallel der x-Achse.
Δ I das tetraedrische Polsystem in der ersten Hauptlage.
Δ II das tetraedrische Polsystem in der zweiten Hauptlage.
Θ das ditetragonale Polsystem.
E I das trigonale Polsystem in der ersten Hauptlage.
E II das trigonale Polsystem in der zweiten Hauptlage.
H das dihexagonale Polsystem.

I. Triklines System.

1. Hemiedrische Gruppe. Polsystem Γ:

Die Formeln (70) und (70′) liefern in Verbindung mit den für l und m geltenden die folgenden Gleichungen, welche mit den Ansätzen der phänomenologischen Theorie vollkommen übereinstimmen. Die Werte der piezoelektrischen Konstanten drücken sich dabei aus durch Produkte aus den Elektrisierungskonstanten, dem Momente Γ und aus den in den Gleichungen (70) und (70′) enthaltenen Molekularsummen.

II. Monoklines System.

2. Hemimorphe Gruppe. Polsystem Γ:

Die zu benutzenden Gleichungen sind (71) und (71′). Für die piezoelektrischen Konstanten ergeben sich die Werte:

$$\left.\begin{aligned}
2\varepsilon_{14} &= \varkappa_1 \Gamma \sum 3\,\frac{x_1 y_1}{r_1^5}\left(1 - 10\,\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) - 3\,\lambda_2\,\frac{x_1 y_1}{r_1^5} - \frac{\mu_2}{r_1^3}\left(1 - 3\,\frac{x_1^2}{r_1^2}\right)\\
2\varepsilon_{15} &= \varkappa_1 \Gamma \sum 3\left(\frac{x_1^2 + z_1^2}{r_1^5} - 10\,\frac{x_1^2 z_1^2}{r_1^7}\right) - 3\,\lambda_1\,\frac{x_1 y_1}{r_1^5} - \frac{\mu_1}{r_1^3}\left(1 - 3\,\frac{x_1^2}{r_1^2}\right)\\
2\varepsilon_{24} &= \varkappa_2 \Gamma \sum 3\left(\frac{y_1^2 + z_1^2}{r_1^5} - 10\,\frac{y_1^2 z_1^2}{r_1^7}\right) + 3\,\mu_2\,\frac{x_1 y_1}{r_1^5} + \frac{\lambda_2}{r_1^3}\left(1 - 3\,\frac{y_1^2}{r_1^2}\right)\\
2\varepsilon_{25} &= \varkappa_2 \Gamma \sum 3\,\frac{x_1 y_1}{r_1^5}\left(1 - 10\,\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) + 3\,\mu_1\,\frac{x_1 y_1}{r_1^5} + \frac{\lambda_1}{r_1^3}\left(1 - 3\,\frac{y_1^2}{r_1^2}\right)\\
\varepsilon_{31} &= \varkappa_3\, 3\,\Gamma \sum \frac{x_1^2}{r_1^5}\left(1 - 5\,\frac{z_1^2}{r_1^2}\right), \quad \varepsilon_{32} = \varkappa_3\, 3\,\Gamma \sum \frac{y_1^2}{r_1^5}\left(1 - 5\,\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)\\
\varepsilon_{33} &= \varkappa_3\, 3\,\Gamma \sum \frac{z_1^2}{r_1^5}\left(3 - 5\,\frac{z_1^2}{r_1^2}\right), \quad 2\varepsilon_{36} = \varkappa_3\, 6\,\Gamma \sum \frac{x_1 y_1}{r_1^5}\left(1 - 5\,\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) \quad .
\end{aligned}\right\} \tag{85}$$

3. Hemiedrische Gruppe. Polsystem $\varDelta$:

$$\left.\begin{aligned}
\varepsilon_{11} &= 3\varkappa_1 \varDelta \sum \frac{x_1^2}{r_1^5}\left(3 - 5\frac{x_1^2}{r_1^2}\right) + \nu_1 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \\
\varepsilon_{12} &= 3\varkappa_1 \varDelta \sum \frac{y_1^2}{r_1^5}\left(1 - 5\frac{x_1^2}{r_1^2}\right) + \nu_2 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \\
\varepsilon_{13} &= 3\varkappa_1 \varDelta \sum \frac{z_1^2}{r_1^5}\left(1 - 5\frac{x_1^2}{r_1^2}\right) + \nu_3 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \\
2\varepsilon_{16} &= 3\varkappa_1 \varDelta \sum 2\frac{x_1 y_1}{r_1^5}\left(2 - 5\frac{x_1^2}{r_1^2}\right) + \nu_4 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \quad . \\
\varepsilon_{21} &= \varkappa_2 \varDelta \sum 3\frac{x_1 y_1}{r_1^5}\left(1 - 5\frac{x_1^2}{r_1^2}\right) - \frac{\nu_1}{r_1^3}\left(1 - 3\frac{y_1^2}{r_1^2}\right) \\
\varepsilon_{22} &= \varkappa_2 \varDelta \sum 3\frac{x_1 y_1}{r_1^5}\left(1 - 5\frac{y_1^2}{r_1^2}\right) - \frac{\nu_2}{r_1^3}\left(1 - 3\frac{y_1^2}{r_1^2}\right) \\
\varepsilon_{23} &= -\varkappa_2 \varDelta \sum 15\frac{x_1 y_1 z_1^2}{r_1^7} + \frac{\nu_3}{r_1^3}\left(1 - 3\frac{y_1^2}{r_1^2}\right) \\
2\varepsilon_{26} &= \varkappa_2 \varDelta \sum 3\left(\frac{x_1^2 + y_1^2}{r_1^5} - 10\frac{x_1^2 y_1^2}{r_1^7}\right) - \frac{\nu^4}{r_1^3}\left(1 - 3\frac{y_1^2}{r_1^2}\right) \\
2\varepsilon_{34} &= \varkappa_3 \varDelta \sum 3\frac{x_1 y_1}{r_1^5}\left(1 - 10\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) + \frac{\mu_2}{r_1^3}\left(1 - 3\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) \\
2\varepsilon_{35} &= \varkappa_3 \varDelta \sum 3\left(\frac{x_1^2 + z_1^2}{r_1^5} - 10\frac{x_1^2 z_1^2}{r_1^7}\right) + \frac{\mu_1}{r_1^3}\left(1 - 3\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) \quad .
\end{aligned}\right\} \quad (86)$$

III. Rhombisches System.

4. Hemimorphe Gruppe. Polsystem $\varGamma$:

Die Moleküle des Kristalls verbinden wir mit einem einachsigen Polsystem, dessen Achse der z-Achse parallel ist; diese wird dadurch zu einer polaren zweizähligen Symmetrieachse. Die Komponenten der elektrischen Kräfte werden durch die Gleichungen (73) und (73′) bestimmt, die Drehungen l, m, n durch die Gleichungen (81). Die piezoelektrischen Konstanten werden:

$$\left.\begin{aligned}
2\varepsilon_{15} &= \varkappa_1 \varGamma \sum 3\left(\frac{x_1^2 + z_1^2}{r_1^5} - 10\frac{x_1^2 z_1^2}{r_1^7}\right) - \frac{\mu}{r_1^3}\left(1 - 3\frac{x_1^2}{r_1^2}\right) \\
2\varepsilon_{24} &= \varkappa_2 \varGamma \sum 3\left(\frac{y_1^2 + z_1^2}{r_1^5} - 10\frac{y_1^2 z_1^2}{r_1^7}\right) + \frac{\lambda}{r_1^3}\left(1 - 3\frac{x_1^2}{r_1^2}\right) \\
2\varepsilon_{31} &= 3\varkappa_3 \varGamma \sum \frac{x_1^2}{r_1^5}\left(1 - 5\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) \\
2\varepsilon_{32} &= 3\varkappa_3 \varGamma \sum \frac{y_1^2}{r_1^5}\left(1 - 5\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) \\
\varepsilon_{33} &= 3\varkappa_3 \varGamma \sum \frac{z_1^2}{r_1^5}\left(3 - 5\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) \quad .
\end{aligned}\right\} \quad (87)$$

5. Hemiedrische Gruppe. Polsystem $\varDelta_1$:

Die Moleküle des Kristalls sind umgeben von tetraedrischen Polsystemen in der ersten Hauptlage; der Umstand, daß dabei die Symmetrie der Polsysteme anscheinend eine höhere ist, als die Symmetrie der Kristalle selbst, hat

keine Bedeutung. Denn man kann leicht zeigen, daß das Potential des tetraedrischen Polsystems in der ersten Hauptlage ungeändert bleibt, auch wenn man der Konstruktion ein oblonges rechtwinkeliges Parallelepipedon an Stelle eines Würfels zugrunde legt. Es ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned}
2\,\varepsilon_{14} &= \varkappa_1\,\Delta\sum{}'\left\{\begin{aligned}&6\,\frac{y_1^2+z_1^2}{r_1^7}-7\,\frac{y_1^4+z_1^4}{r_1^9}-126\,\frac{x_1^2y_1^2z_1^2}{r_1^{11}}\\&-6\,\lambda\,\frac{y_1^2-z_1^2}{r_1^7}+7\,\lambda\,\frac{y_1^4-z_1^4}{r_1^9}\end{aligned}\right\}\\
2\,\varepsilon_{25} &= \varkappa_2\,\Delta\sum{}'\left\{\begin{aligned}&6\,\frac{z_1^2+x_1^2}{r_1^7}-7\,\frac{z_1^4+x_1^4}{r_1^9}-126\,\frac{x_1^2y_1^2z_1^2}{r_1^{11}}\\&-6\,\mu\,\frac{z_1^2-x_1^2}{r_1^7}+7\,\mu\,\frac{z_1^4-x_1^4}{r_1^9}\end{aligned}\right\}\\
2\,\varepsilon_{36} &= \varkappa_3\,\Delta\sum{}'\left\{\begin{aligned}&6\,\frac{x_1^2+y_1^2}{r_1^7}-7\,\frac{x_1^4+y_1^4}{r_1^9}-126\,\frac{x_1^2y_1^2z_1^2}{r_1^{11}}\\&-6\,\nu\,\frac{x_1^2-y_1^2}{r_1^7}+7\,\nu\,\frac{x_1^4-y_1^4}{r_1^9}\quad.\end{aligned}\right\}
\end{aligned}\right\}\quad(88)$$

IV. Quadratisches System.

6. Hemimorph-hemiedrische Gruppe. Polsystem Γ:

Die Komponenten der elektrischen Kraft sind gegeben durch die Gleichungen (73) und (73') mit Hinzunahme der Gleichwertigkeit von x und y, die Drehungen durch die Gleichungen (81'). Wir erhalten:

$$\left.\begin{aligned}
2\,\varepsilon_{15} &= \varkappa_1\,\Gamma\sum 3\left(\frac{x_1^2+z_1^2}{r_1^5}-10\,\frac{x_1^2z_1^2}{r_1^7}\right)+\frac{\varkappa}{r_1^3}\left(1-3\,\frac{x_1^2}{r_1^2}\right)=2\,\varepsilon_{24}\\
\varepsilon_{31} &= 3\,\varkappa_3\,\Gamma\sum\frac{x_1^2}{r_1^5}\left(1-5\,\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)\\
\varepsilon_{33} &= 3\,\varkappa_3\,\Gamma\sum\frac{z_1^2}{r_1^5}\left(3-5\,\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)\quad.
\end{aligned}\right\}\quad(89)$$

7. Trapezoedrisch-hemiedrische Gruppe. Polsystem Θ:

Die Kraftkomponenten sind gegeben durch die Gleichungen (76) und (76'). Wir erhalten:

$$2\,\varepsilon'_{14}=\varkappa_1\,\Theta\sum\frac{x_1^4-3\,x_1^2y_1^2}{r_1^{11}}\left(1-11\,\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)(1-\varkappa)=-\,2\,\varepsilon'_{25}\quad.\qquad(90)$$

8. Hemimorph-tetartoedrische Gruppe. Polsysteme Γ und Θ:

Die Werte der piezoelektrischen Konstanten ergeben sich, wenn man die für die Gruppen 6 und 7 gefundenen Werte kombiniert. Wir erhalten:

$$\left.\begin{aligned}
p_1 &= \varepsilon_{15}\,z_x+\varepsilon'_{14}\,y_z\\
p_2 &= \varepsilon_{15}\,y_z-\varepsilon'_{14}\,z_x\\
p_3 &= \varepsilon_{31}\,(x_x+y_y)+\varepsilon_{33}\,z_z\quad.
\end{aligned}\right\}\quad(91)$$

9. Sphenoidisch-hemiedrische Gruppe. Polsystem Δ I:

Die Kraftkomponenten sind gegeben durch die Gleichungen (74) und (74'). Wir erhalten:

$$\left.\begin{aligned} 2\varepsilon_{14} = \varkappa_1 \varDelta \sum 6\frac{x_1^2+z_1^2}{r_1^7} - 7\frac{x_1^4+z_1^4}{r_1^9} - 126\frac{x_1^2 y_1^2 z_1^2}{r_1^{11}} - \\ - \varkappa\left(6\frac{x_1^2-z_1^2}{r_1^7} - 7\frac{x_1^4-z_1^4}{r_1^9}\right) = 2\,\varepsilon_{25} \\ 2\,\varepsilon_{36} = 2\,\varkappa_3 \varDelta \sum 6\frac{x_1^2}{r_1^7} - 7\frac{x_1^4}{r_1^9} - 63\frac{x_1^2 y_1^2 z_1^2}{r_1^{11}} \quad . \end{aligned}\right\} \quad (92)$$

10. Sphenoidisch-tetartoedrische Gruppe. Polsysteme $\varDelta$I und $\varDelta$II:

Für die zweite Hauptlage des tetraedrischen Polsystems, $\varDelta$II, werden die Kraftkomponenten gegeben durch die Gleichungen (75) und (75') mit Rücksicht auf die Gleichheit von x und y. Wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} 2\varepsilon'_{15} = \varkappa_1 \varDelta \sum - \frac{x_1^2+z_1^2}{r_1^7} + 21\frac{x_1^2 z_1^2}{r_1^9} + \varkappa\left(\frac{x_1^2-z_1^2}{r_1^7} + 7\frac{x_1^2 z_1^2}{r_1^9}\right) + \\ + \frac{7}{2}\frac{x_1^4 - x_1^2 y_1^2}{r_1^9}\left(1 - \varkappa - 18\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) \\ \varepsilon'_{31} = \varkappa_3 \varDelta \sum - \frac{x_1^2}{r_1^7}\left(1 - 7\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) + \frac{7}{2}\frac{x_1^4 - x_1^2 y_1^2}{r_1^9}\left(1 - 9\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) . \end{aligned}\right\} \quad (93)$$

Dann erhalten wir für die Komponenten des von dem Polsystem $\varDelta$II herrührenden elektrischen Momentes die Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} \varkappa_1(\Xi + \Xi') &= \varepsilon'_{15} z_x \\ \varkappa_1(H + H') &= -\varepsilon'_{15} y_z \\ \varkappa_3(Z + Z') &= \varepsilon'_{31}(x_x - y_y) \quad . \end{aligned}\right\} \quad (94)$$

Kombinieren wir diese Momente mit denen der Gruppe 9, so ergeben sich die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= \varepsilon_{14} y_z + \varepsilon'_{15} z_x \\ p_2 &= \varepsilon_{14} z_x - \varepsilon'_{15} y_z \\ p_3 &= \varepsilon'_{31}(x_x - y_y) + \varepsilon_{36} x_y \quad . \end{aligned}\right\} \quad (95)$$

V. Hexagonales System.

11. Hemimorph-hemiedrische Gruppe. Polsystem Γ:

Die Gleichungen sind dieselben wie in Gruppe 6.

12. Trapezoedrisch-hemiedrische Gruppe. Polsystem H:

Die Komponenten der elektrischen Kräfte werden durch die Gleichungen (79) und (79') dargestellt. Wir erhalten:

$$\varepsilon_{14} = -\varkappa_1\, 12\, H \cdot \sum \frac{x_1^4 y_1^2 - x_1^2 y_1^4}{r_1^{15}}\left(1 - \frac{z_1^2}{r_1^2}\right)(1 - \varkappa) = -\varepsilon_{25} \quad . \quad (96)$$

13. Erste hemimorph-tetartoedrische Gruppe. Polsysteme Γ und H:

Die Vereinigung der Formeln der 11. und 12. Gruppe liefert

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= \varepsilon_{15} z_x + \varepsilon_{14} y_z \\ p_2 &= \varepsilon_{15} y_z - \varepsilon_{14} z_x \\ p_3 &= \varepsilon_{31}(x_x + y_y) + \varepsilon_{33} z_z \quad . \end{aligned}\right\} \quad (97)$$

14. Sphenoidisch-hemiedrische Gruppe. Polsystem EI:

Die Komponenten der elektrischen Kraft sind gegeben durch die Gleichung (77). Wir erhalten:

$$\varepsilon_{11} = \varkappa_1 E \sum - 6\frac{x_1^2}{r_1^7} + 28\frac{x_1^4}{r_1^9} - 63\frac{x_1^6 - 3x_1^4 y_1^2}{r_1^{11}} = -\varepsilon_{12} = -\varepsilon_{26} \quad . \quad (98)$$

15. Sphenoidisch-tetartoedrische Gruppe. Polsysteme E I und E II.

Die dem Polsystem E II entsprechenden elektrischen Momente ergeben sich in folgender Weise. Wir setzen:

$$-\varepsilon_{22} = \varkappa_1 E \sum 6 \frac{x_1^2}{r_1^7} - 28 \frac{x_1^4}{r_1^9} + 63 \frac{x_1^6 - 3 x_1^4 y_1^2}{r_1^{11}} \quad . \tag{99}$$

Dann werden die von dem Polsystem E II erzeugten Momente gegeben durch die Gleichungen:

$$\varkappa_1 \Xi = -\varepsilon_{22} x_y \qquad \varkappa_1 H = -\varepsilon_{22}(x_x - y_y) \quad . \tag{100}$$

Vereinigen wir diese Formeln mit den für die Gruppe 14 geltenden, so ergeben sich die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= \varepsilon_{11}(x_x - y_y) - \varepsilon_{22} x_y \\ p_2 &= -\varepsilon_{11} x_y - \varepsilon_{22}(x_x - y_y) \quad . \end{aligned}\right\} \tag{101}$$

16. Zweite hemimorph-tetartoedrische Gruppe. Polsysteme Γ und E II.

Kombinieren wir die Formeln der 11. Gruppe mit den im vorhergehenden für E II aufgestellten, so erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= \varepsilon_{15} z_x - \varepsilon_{22} x_y \\ p_2 &= \varepsilon_{15} y_z - \varepsilon_{22}(x_x - y_y) \\ p_3 &= \varepsilon_{31}(x_x + y_y) + \varepsilon_{33} z_z \quad . \end{aligned}\right\} \tag{102}$$

17. Trapezoedrisch-tetartoedrische Gruppe. Polsystem E I und H.

Die Verbindung der den Gruppen 12 und 14 zugehörenden Formeln gibt:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= \varepsilon_{11}(x_x - y_y) + \varepsilon_{14} y_z \\ p_2 &= -\varepsilon_{11} x_y - \varepsilon_{14} z_x \\ p_3 &= 0 \quad . \end{aligned}\right\} \tag{103}$$

18. Ogdoedrische Gruppe. Polsysteme Γ, E I, E II und H.

Wir erhalten die entsprechenden Formeln, indem wir die für die Gruppen 13 und 15 gefundenen addieren. Es wird:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= \varepsilon_{15} z_x + \varepsilon_{11}(x_x - y_y) - \varepsilon_{22} x_y + \varepsilon_{14} y_z \\ p_2 &= \varepsilon_{15} y_z - \varepsilon_{11} x_y - \varepsilon_{22}(x_x - y_y) - \varepsilon_{14} z_x \\ p_3 &= \varepsilon_{31}(x_x + y_y) + \varepsilon_{33} z_z \quad . \end{aligned}\right\} \tag{104}$$

VI. Reguläres System.

19 und 20. Tetraedrisch-hemiedrische Gruppe und tetartoedrische Gruppe. Polsystem Δ I.

Wird in den Formeln der 9. Gruppe x mit z gleichwertig, und $\varkappa = 0$, so ergibt sich:

$$\varepsilon_{14} = \varkappa_1 \Delta \cdot \sum 6 \frac{x_1^2}{r_1^7} - 7 \frac{x_1^4}{r_1^9} - 63 \frac{x_1^2 y_1^2 z_1^2}{r_1^{11}} = \varepsilon_{36} \quad . \tag{105}$$

und

$$p_1 = \varepsilon_{14} y_z \qquad p_2 = \varepsilon_{14} z_x \qquad p_3 = \varepsilon_{14} x_y \quad . \tag{105'}$$

Die im vorhergehenden entwickelten Formeln stimmen, wie man sieht, mit den Ansätzen der phänomenologischen Theorie vollkommen überein. Ehe wir aber die allgemeine Betrachtung der Molekulartheorie verlassen, mögen noch zwei Bemerkungen hinzugefügt werden:

Man könnte vermuten, daß die molekulare Theorie auch für die plagiedrisch-hemiedrische Gruppe des regulären Systems die Existenz eines piezoelektrischen

Momentes fordern würde; denn man entspricht den Symmetriebedingungen dieser Gruppe, wenn man das ditetragonale Polsystem in dreifacher Orientierung mit den Molekülen des Kristalls verbindet, und zwar so, daß die vierzählige Symmetrieachse des Systems das eine Mal mit der x-Achse, das andere Mal mit der y-Achse, das drittemal mit der z-Achse des Koordinatensystems zusammenfällt. Die genauere Betrachtung zeigt aber, daß die bei einer Deformation von den drei Polsystemen ausgeübten Kräfte sich wechselseitig zerstören. Ein piezoelektrisches Moment kann also in diesem Falle nicht existieren; eine Folgerung, welche mit den allgemeinen Symmetriebetrachtungen in Übereinstimmung steht.

Ferner muß daran erinnert werden, daß die von uns eingeführten Polsysteme nur die einfachsten sind, mit deren Hilfe man die Symmetriebedingungen der Kristalle erfüllen kann. Es gibt unendlich viele, kompliziertere Polsysteme, welche gleichfalls jenen Bedingungen genügen. Beispielsweise kann man die Polsysteme Θ und H so kombinieren, und so gegen die Achsen des Koordinatensystems orientieren, daß die resultierenden Formeln denselben Typus besitzen, wie diejenigen, welche sich aus der Einführung des einachsigen Polsystems Γ ergeben.

IV. Molekulares Moment des Turmalins.[1]

18. Formeln zur Berechnung des permanenten Momentes γ der Volumeinheit.

Der Turmalin gehört der zweiten hemimorph-tetartoedrischen Gruppe des hexagonalen Systems an. Die Moleküle sind verbunden mit den Polsystemen Γ und E II. Die piezoelektrischen Konstanten ε_{15}, ε_{31} und ε_{33} hängen nur ab von dem Polsystem Γ, ε_{22} nur von E II. Handelt es sich nur um die Bestimmung des molekularen elektrischen Momentes Γ, so scheidet die Konstante ε_{22} von der Betrachtung aus. Bei einer homogenen Kompression oder Dilatation in der Richtung der z-Achse kommen nur die Konstanten ε_{31} und ε_{33} zur Geltung. Die von ε_{15} und auch von ε_{22} abhängenden Teile der piezoelektrischen Momente verschwinden, da z_x, x_y und $x_x - y_y = 0$ sind.

Für die folgende Berechnung ist es zweckmäßig, in den früheren Formeln gewisse Änderungen vorzunehmen. Wir betrachten in dieser Hinsicht zunächst die Werte der Elektrisierungskonstanten $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\varkappa_3$. Um den Mittelpunkt des Moleküls A beschreiben wir eine kleine Kugel, deren Inneres aber noch eine große Zahl von Kristallmolekülen umfassen möge. Die auf den Mittelpunkt der Kugel ausgeübte elektrische Kraft habe die Komponenten Ξ, H, Z. Wir nehmen an, daß die Schwankungen, welchen die Werte der Komponenten im Inneren der Kugel unterworfen sein können, zu vernachlässigen sind. $\varkappa_{10}$, $\varkappa_{20}$, $\varkappa_{30}$ seien die gewöhnlichen Elektrisierungskonstanten des Kristalles, K_1, K_2, K_3 die entsprechenden dielektrischen Konstanten. Dann sind die Komponenten des in der Volumeinheit erregten dielektrischen Momentes gegeben durch:

$$\left.\begin{aligned}
p_1 &= \frac{\varkappa_{10}}{1 + \frac{4\pi}{3}\varkappa_{10}}\,\Xi = \frac{3}{4\pi}\,\frac{K_1 - 1}{K_1 + 2}\,\Xi \\
p_2 &= \frac{\varkappa_{20}}{1 + \frac{4\pi}{3}\varkappa_{20}}\,H = \frac{3}{4\pi}\,\frac{K_2 - 1}{K_2 + 2}\,H \\
p_3 &= \frac{\varkappa_{30}}{1 + \frac{4\pi}{3}\varkappa_{30}}\,Z = \frac{3}{4\pi}\,\frac{K_3 - 1}{K_3 + 2}\,Z \quad .
\end{aligned}\right\}(106)$$

[1]) RIECKE, Gött. Nachr. 32. 1912.

Die von uns früher eingeführten Elektrisierungskonstanten haben somit die Werte:

$$\varkappa_1 = \frac{3}{4\pi}\,\frac{K_1 - 1}{K_1 + 2} \qquad \varkappa_2 = \frac{3}{4\pi}\,\frac{K_2 - 1}{K_2 + 2} \qquad \varkappa_3 = \frac{3}{4\pi}\,\frac{K_3 - 1}{K_3 + 2}\,. \tag{107}$$

Für Ξ, H, Z sind die in § 13 aufgestellten Ausdrücke einzuführen, wobei natürlich nicht bloß die durch Verschiebung, sondern auch die durch Drehung der Moleküle erzeugten Kräfte zu berücksichtigen sind. Es ergeben sich dann für die piezoelektrischen Konstanten die Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned}
\varepsilon_{15} &= \frac{9}{8\pi}\,\frac{K_1 - 1}{K_1 + 2}\,\Gamma \sum \frac{x_1^2 + z_1^2}{r_1^5} - 10\,\frac{x_1^2 z_1^2}{r_1^7} + \\
&\qquad + \frac{3\lambda}{4\pi}\,\frac{K_1 - 1}{K_1 + 2}\,\Gamma \sum \frac{1}{r_1^3}\left(1 - 3\,\frac{x_1^2}{r_1^2}\right) \\
\varepsilon_{22} &= -\frac{3}{4\pi}\,\frac{K_1 - 1}{K_1 + 2}\,E \sum \left\{6\,\frac{x_1^2}{r_1^7} - 28\,\frac{x_1^4}{r_1^9} + 63\,\frac{x_1^6 - 3\,x_1^4 y_1^2}{r_1^{11}}\right\} \\
\varepsilon_{31} &= \frac{9}{4\pi}\,\frac{K_3 - 1}{K_3 + 2}\,\Gamma \sum \frac{x_1^2}{r_1^5}\left(1 - 5\,\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) \\
\varepsilon_{33} &= \frac{9}{4\pi}\,\frac{K_3 - 1}{K_3 + 2}\,\Gamma \sum \frac{z_1^2}{r_1^5}\left(3 - 5\,\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)\,.
\end{aligned}\right\} \tag{108}$$

Für die Berechnung der Molekularsummen soll nun ein Näherungsverfahren eingeschlagen werden. Es beruht im wesentlichen darauf, daß die Summationen ersetzt werden durch Integrationen. Den Ausgangspunkt der Rechnung bilden dabei nicht die ausgerechneten Werte der Summen, wie sie in den vorhergehenden Formeln gegeben sind, vielmehr greifen wir zunächst zurück auf die allgemeinen Formeln, welche in § 13 zuerst entwickelt worden sind. Die Verwandlung der Summen in Integrale beruht darauf, daß wir an Stelle der wirklichen, den Symmetrieverhältnissen des Turmalins entsprechenden Verteilung der Moleküle eine stetige Erfüllung des Raumes setzen. Diese muß der Bedingung genügen, daß das permanente elektrische Moment der Volumeinheit γ denselben Wert behält. Bezeichnen wir also mit $\mathfrak{N}$ die Anzahl der Moleküle im Kubikzentimeter, so ist das elektrische Moment der Volumeinheit

$$\gamma = \mathfrak{N} \cdot \Gamma \tag{109}$$

und das elektrische Moment eines Raumelementes $dx_1\, dy_1\, dz_1$ gleich $\gamma\, dx_1\, dy_1\, dz_1$. Wir setzen nun weiter an Stelle der von einem einzelnen Moleküle B_1 auf A ausgeübten Wirkung die eines Volumelementes $dx_1\, dy_1\, dz_1$, dessen Mittelpunkt mit dem von B_1 zusammenfällt. An Stelle des Potentials $P_1 = -\Gamma \frac{z_1}{r_1^3}$ tritt dann das Potential

$$\mathfrak{P}_1\, dx_1,\, dy_1,\, dz_1 = -\gamma\,\frac{z_1}{r_1^3}\, dx_1,\, dy_1,\, dz_1 \quad . \tag{110}$$

An Stelle der Komponenten X_1, Y_1, Z_1 die Komponenten:

$$\mathfrak{X}_1\, dx_1\, dy_1\, dz_1 \qquad \mathfrak{Y}_1\, dx_1\, dy_1\, dz_1 \qquad \mathfrak{Z}_1\, dx_1\, dy_1\, dz_1 \tag{110'}$$

und es ist:

$$\mathfrak{X}_1 = \frac{\partial \mathfrak{P}_1}{\partial x_1} \qquad \mathfrak{Y}_1 = \frac{\partial \mathfrak{P}_1}{\partial y_1} \qquad \mathfrak{Z}_1 = \frac{\partial \mathfrak{P}_1}{\partial z_1}\quad . \tag{111}$$

Führen wir diese Werte in die Molekularsummen ein, so wird beispielsweise:

$$\sum \frac{\partial X_1}{\partial x_1} x_1 = \int \frac{\partial \mathfrak{X}_1}{\partial x_1} x_1 \, dx_1 \, dy_1 \, dz_1 \quad . \tag{112}$$

Eine weitere Umformung der Molekularsummen ergibt sich mit Hilfe der Bemerkung, daß alle unter dem Integralzeichen stehenden Ausdrücke durch Differentialquotienten gewisser Funktionen nach den Koordinaten x_1, y_1, z_1 dargestellt werden können. Beispielsweise ergibt sich:

$$\frac{\partial \mathfrak{X}_1}{\partial x_1} x_1 = \frac{\partial (\mathfrak{X}_1 x_1)}{\partial x_1} - \mathfrak{X}_1 = \frac{\partial (\mathfrak{X}_1 x_1)}{\partial x_1} - \frac{\partial \mathfrak{P}_1}{\partial x_1} \quad . \tag{113}$$

Daraus folgt dann, daß alle über das Innere des Turmalins erstreckte Integrale sich verwandeln lassen in solche, welche über die Oberfläche des Turmalins auszudehnen sind. Die von dem Inneren ausgehenden Wirkungen verwandeln sich in Wirkungen der Oberfläche. Die in Betracht kommende Oberfläche besteht zunächst aus zwei Teilen, nämlich aus der Oberfläche der um A beschriebenen Kugel, und aus der äußeren Oberfläche des Turmalins. Die letzteren Wirkungen kommen aber bei einer Kompression des Turmalins in der Richtung der z-Achse nicht in Betracht, sobald diese Endflächen mit Stanniolbelegen versehen werden, welche nach den Quadrantenpaaren eines Elektrometers abgeleitet sind. Denn dann wird jede Änderung, welche in der Größe der molekularen Ladung eintritt, sofort kompensiert durch eine entgegengesetzte Influenzladung in den Belegen. Wir können also in diesem Falle von der Betrachtung der äußeren Oberfläche absehen, und die Integrale lediglich auf die Oberfläche der um A beschriebenen Kugel beziehen. Für $\mathfrak{P}_1$, $\mathfrak{X}_1$, $\mathfrak{Y}_1$, $\mathfrak{Z}_1$ sind die folgenden Ausdrücke einzuführen:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{P}_1 &= -\gamma \frac{z_1}{r_1^3} & \mathfrak{X}_1 &= 3\gamma \frac{z_1 x_1}{r_1^5} \; , \\ \mathfrak{Y}_1 &= 3\gamma \frac{z_1 y_1}{r_1^5} & \mathfrak{Z}_1 &= -\frac{\gamma}{r_1^3} + 3\gamma \frac{z_1^2}{r_1^5} \quad . \end{aligned}\right\} \tag{114}$$

Die Ausführung der Integration führt zu dem wichtigen Satze, daß die Werte der Molekularsummen bei dem einachsigen Polsystem unabhängig sind von dem Halbmesser der um A beschriebenen Kugel. Die Werte der piezoelektrischen Konstanten werden:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_{15} = \varepsilon_{24} &= -\frac{3}{5} \frac{K_1 - 1}{K_1 + 2} \gamma \\ \varepsilon_{31} = \varepsilon_{32} = \varepsilon_{33} &= -\frac{3}{5} \frac{K_3 - 1}{K_3 + 2} \gamma \quad . \end{aligned}\right\} \tag{115}$$

Hier ist den Symmetrieverhältnissen des Kristalls entsprechend K_1 gleich K_2 gesetzt.

Bei der vorhergehenden Betrachtung sind die Kräfte nicht berücksichtigt, welche aus den Drehungen der Moleküle resultieren. Wir brauchen aber die im vorhergehenden angedeuteten Rechnungen für den Fall der Drehung nicht zu wiederholen. Wir bemerken, daß die Drehung nur auf die Konstante ε_{15} einen Einfluß ausübt. Sie fügt zu dem aus der Translation folgenden Werte noch das folgende Glied hinzu:

$$\varepsilon'_{15} = \frac{3\lambda}{4\pi} \frac{K_1 - 1}{K_1 + 2} \Gamma \sum \frac{1}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) \quad .$$

Verwandelt man auch diese Summe in ein Integral, so ergibt sich, daß der Wert des letzteren gleich null ist. Der Einfluß der Drehung fällt also bei einer homogenen Deformation des Turmalins fort, wenigstens bei der von uns benutzten Näherungsmethode.

Wir gehen nun über zu einer Vergleichung der durch unsere Integration erhaltenen Werte der piezoelektrischen Konstanten mit den durch die Beobachtung gefundenen. Übereinstimmung ist insofern vorhanden, als die Integration auf dieselbe Reihe von Konstanten führt, wie die Beobachtung oder auch wie die molekulare Theorie mit Rücksicht auf die Symmetrieverhältnisse. Ein auffallendes Ergebnis unserer Rechnung ist, daß bei der Annahme einer stetigen Raumerfüllung die Konstanten ε_{31} und ε_{33} einander gleich werden; in diesem Ergebnis spricht sich eben das unzulängliche unserer Betrachtung aus. Nach den Symmetrieverhältnissen können nur die Konstanten ε_{15} und ε_{24}, sowie ε_{31} und ε_{32} einander gleich sein. Der für ε_{33} angegebene Wert bedarf aber noch einer sehr wesentlichen Korrektur, welche im folgenden ausgeführt werden soll.

Es ist nämlich im vorhergehenden der Umstand noch nicht berücksichtigt, daß das elektrische Moment der Volumeinheit schon durch eine Volumkontraktion oder Dilatation verändert wird. Wir müssen die hierdurch hervorgerufenen Änderungen des molekularen Momentes den im vorhergehenden betrachteten noch hinzufügen. Verstehen wir unter γ das elektrische Moment der Volumeinheit im natürlichen, unter γ' das im deformierten Zustande, so ist:

$$\gamma' = \frac{\gamma}{1 + x_x + y_y + z_z} \quad . \tag{116}$$

Somit ist der Zuwachs, welchen das Moment der Volumeinheit infolge der Dilatationen erleidet,

$$\gamma' - \gamma = -(x_x + y_y + z_z)\gamma \quad . \tag{116'}$$

Diese Änderung kommt aber nach außen hin nicht voll zur Geltung. Der Anteil $\gamma\,(x_x + y_y)$ hängt ab von den seitlichen Kontraktionen oder Dilatationen; diese treten aber ganz in derselben Weise bei den Oberflächenladungen auf, durch welche die Wirkungen der permanenten elektrischen Momente im Gleichgewichtszustande kompensiert werden. Es folgt daraus, daß die in Betracht kommende Veränderung des elektrischen Momentes, welche in der Volumeinheit durch die Dilatation erzeugt wird, vollständig gegeben ist durch:

$$\gamma' - \gamma = -\gamma z_z \quad . \tag{117}$$

Dieser Ausdruck ist dem durch die elektrischen Kräfte bestimmten Werte von p_3 noch hinzuzufügen. Der vollständige Wert von p_3 ist also gegeben durch:

$$-p_3 = \frac{3}{5}\,\frac{K_3 - 1}{K_3 + 2}\,\gamma\,(x_x + y_y) + \left(1 + \frac{3}{5}\,\frac{K_3 - 1}{K_3 + 2}\right)\gamma \cdot z_z \quad . \tag{118}$$

Für $-\varepsilon_{33}$ haben wir also den Wert $\left(1 + \frac{3}{5}\,\frac{K_3 - 1}{K_3 + 2}\right)\gamma$ zu setzen an Stelle von $\frac{3}{5}\,\frac{K_3 - 1}{K_3 + 2}\,\gamma$. Die störende Gleichheit von ε_{31} und ε_{33} ist damit beseitigt.

Wir erhalten nun die folgende Zusammenstellung der berechneten und der durch Beobachtung gegebenen Werte der Konstanten.

$$\left.\begin{aligned}
-\varepsilon_{15} &= 7{,}40 \cdot 10^4 = \frac{3}{5}\,\frac{K_1 - 1}{K_1 + 2}\,\gamma & \gamma &= \\
-\varepsilon_{24} &= 7{,}40 \cdot 10^4 = \frac{3}{5}\,\frac{K_1 - 1}{K_1 + 2}\,\gamma & & \\
-\varepsilon_{31} &= 3{,}09 \cdot 10^4 = \frac{3}{5}\,\frac{K_3 - 1}{K_3 + 2}\,\gamma & & 0{,}85 \cdot 10^5 \\
-\varepsilon_{32} &= 3{,}09 \cdot 10^4 = \frac{3}{5}\,\frac{K_3 - 1}{K_3 + 2}\,\gamma & & 0{,}85 \cdot 10^5 \\
-\varepsilon_{33} &= 9{,}60 \cdot 10^4 = \left(1 + \frac{3}{5}\,\frac{K_3 - 1}{K_3 + 2}\right)\gamma & & 0{,}70 \cdot 10^5 \;.
\end{aligned}\right\} \quad (119)$$

Nun ist für Turmalin

$$K_1 = 6{,}77 \quad \text{und} \quad K_3 = 5{,}60 \;.$$

Somit wird:

$$\frac{3}{5}\,\frac{K_1 - 1}{K_1 + 2} = 0{,}395$$

und

$$\frac{3}{5}\,\frac{K_3 - 1}{K_3 + 2} = 0{,}363 \;.$$

Mit Hilfe dieser Werte ergeben sich die in der dritten Kolumne angegebenen Werte von γ. Im Mittel ergibt sich:

$$\gamma = 0{,}80 \cdot 10^5 \;. \tag{120}$$

Die Momente in der Richtung der x- und der y-Achse können nur verändert werden durch Drehungen der Moleküle um diese Achsen. Ihre Berücksichtigung würde einen neuen unbekannten Faktor in die Rechnung einführen. Die Drehungen beeinflussen aber nur die Werte der Konstanten ε_{15} und ε_{24}. Wir machen uns also von ihnen unabhängig, wenn wir uns auf die Betrachtung des der z-Achse parallelen Momentes p_3 beschränken.

19. Molekulares Moment des Turmalins.

Wir gehen nun über zu der Berechnung des permanenten elektrischen Momentes der Moleküle des Turmalins. Das Molekulargewicht des Turmalins sei M, das spezifische Gewicht s, die Anzahl der wirklichen Moleküle, welche in einem g-Molekül enthalten sind, ist gegeben durch $6{,}17 \cdot 10^{23}$. Damit ergibt sich für die Zahl der Moleküle in einem Kubikzentimeter des Turmalins der Ausdruck:

$$\mathfrak{N} = \frac{s}{M}\,6{,}17 \times 10^{23} \;. \tag{121}$$

Die Dichte des Turmalins ist $s = 3{,}11$. Für die Zusammensetzung des magnesiumfreien Turmalins findet sich in der Mineralogie von BAUER die Formel:

$$Si_{12}B_5Al_{12}Na_4H_4O_{60} \;.$$

Aus einer von RIGGS mitgeteilten Analyse des hellgrünen brasilianischen Turmalins habe ich die folgende Formel berechnet:

$$Si_{12}B_5Al_{9}NaLi_2H_6O_{56} \;.$$

Für das Molekulargewicht ergibt sich aus der ersten Formel die Zahl 1666, aus der zweiten die Zahl 1658. Wir wollen also im Mittel das Molekulargewicht gleich 1660 setzen. Substituieren wir die angegebenen Werte von s und M in der vorhergehenden Gleichung, so ergibt sich:

$$\mathfrak{N} = \frac{3{,}11 \cdot 6{,}17}{1660} \cdot 10^{23} = 1{,}16 \times 10^{21} \quad . \tag{122}$$

Für die Kantenlänge d des Molekularwürfels folgt daraus der Wert:

$$d = 0{,}95 \times 10^{-7}\ \mathrm{cm} \quad . \tag{123}$$

Bezeichnen wir mit $\mathfrak{d}$ den Durchmesser des gleichfalls würfelförmig gedachten Moleküls, so ist nach der Formel von CLAUSIUS-MOSOTTI:

$$\frac{\mathfrak{d}^3}{d^3} = \frac{K-1}{K+2} \quad .$$

Im Mittel können wir für Turmalin setzen:

$$\frac{K-1}{K+2} = 0{,}61 \quad .$$

Dann ergibt sich:

$$\mathfrak{d} = 0{,}80 \times 10^{-7}\ \mathrm{cm} \quad . \tag{123'}$$

Das elektrische Moment Γ eines einzelnen Moleküls erhalten wir, wenn wir das Moment der Volumeinheit durch $\mathfrak{N}$ dividieren. Es wird somit:

$$\Gamma = \frac{0{,}80 \times 10^5}{1{,}16 \times 10^{21}} = 0{,}69 \times 10^{-16} \quad . \tag{124}$$

Die Distanz des auf der Hauptachse $\mathfrak{z}$ eines Moleküls liegenden Polpaares kann jedenfalls nicht größer sein, als die Kante des von dem Moleküle eingenommenen Raumes. Für die Poldistanz bezeichnet also die Länge $\mathfrak{d} = 0{,}80 \cdot 10^{-7}$ cm eine obere Grenze. Verstehen wir unter $\mathfrak{e}$ die Stärke der Pole, so wird dann:

$$\Gamma = \mathfrak{e}\mathfrak{d}$$

und wir erhalten aus dieser Gleichung für $\mathfrak{e}$ eine untere Grenze.

Aus den angegebenen Zahlen ergibt sich:

$$\mathfrak{e} = \frac{0{,}69 \times 10^{-16}}{0{,}80 \times 10^{-7}} = 8{,}62 \times 10^{-10} \quad . \tag{125}$$

Das würde nahezu dem Doppelten des Elementarquantums entsprechen; man wird indessen jene Zahl keineswegs als genau betrachten dürfen. Einmal hat unsere ganze Rechnung den Charakter eines Näherungsverfahrens, sodann ist auch der Wert des Molekulargewichtes M einigermaßen willkürlich. Würde z. B. das Molekulargewicht auf das Doppelte des angenommenen Wertes erhöht, so würde auch das Moment Γ und die Polstärke $\mathfrak{e}$ doppelt so groß werden. Immerhin wird man es als ein bemerkenswertes Ergebnis der Rechnung betrachten dürfen, daß die Stärke der auf der Hauptachse $\mathfrak{z}$ des Moleküls liegenden Pole jedenfalls nur ein kleines Vielfaches des elektrischen Elementarquantums ist.

V. Wahre und falsche Pyroelektrizität.

20. Falsche Pyroelektrizität.

Die Entdeckung der piezoelektrischen Erscheinungen legt die Vermutung nahe, daß es sich bei den pyroelektrischen Erscheinungen nicht sowohl um eine direkte Wirkung der Wärme handle, als um eine Wirkung der Verschiebungen, welche ebensogut durch eine Änderung der Temperatur, als durch Druck oder Zug erzeugt werden können. Unter dieser Voraussetzung gelten für die pyroelektrische Erregung dieselben Formeln, wie für die piezoelektrische, nur sind an Stelle der elastischen Deformationsgrößen die thermischen Dilatationen zu setzen. Die so bestimmte pyroelektrische Wirkung werde im folgenden als falsche Pyroelektrizität bezeichnet. Es bedarf aber einer besonderen Untersuchung, ob nicht außer dieser falschen Pyroelektrizität auch eine wahre existiert, welche durch einen unmittelbaren Einfluß der Temperatur auf die molekularen elektrischen Momente hervorgerufen wird. Um die Frage zu entscheiden, möge im folgenden zunächst die falsche Pyroelektrizität berechnet werden.

Wir beziehen uns dabei auf die früher geschilderten Versuchsverhältnisse. Der Turmalin werde in einem Trockenkasten auf eine konstante Temperatur erhitzt und dann auf die Temperatur der umgebenden Luft abgekühlt. Die Temperaturdifferenz zwischen Trockenkasten und Luft sei wie früher Θ. Der Wärmeausdehnungskoeffizient des Turmalins senkrecht zu seiner Hauptachse sei a_1, in der Richtung der Hauptachse a_3. Dann sind die Kontraktionen in der Richtung der x- und y-Achse gegeben durch $a_1 \Theta$; die Kontraktion in der Richtung der z-Achse durch $a_3 \Theta$. Folglich ergibt sich für das Moment der falschen Pyroelektrizität in der Richtung der z-Achse der Ausdruck:

$$p_3 = (2\,\varepsilon_{31}\,a_1 + \varepsilon_{33}\,a_3)\,\Theta \quad . \tag{126}$$

Die Werte von a_1 und a_3 sind:

$$a_1 = (3{,}081 + 0{,}01235\,t)\,10^{-6}\ , \qquad a_3 = (7{,}810 + 0{,}0215\,t)\,10^{-6} \quad .$$

Setzen wir diese Werte und ebenso die Werte der piezoelektrischen Konstanten in die Formel für p_3 ein, so wird:

$$p_3 = 0{,}991\,\Theta + 0{,}0014\,\Theta^2 \quad . \tag{126'}$$

Dabei ist für t das arithmetische Mittel aus der Temperatur des Trockenkastens und der Temperatur der Luft gesetzt. Die letztere ist zu 18^0 angenommen.

21. Das gesamte pyroelektrische Moment und die wahre Pyroelektrizität.

Nimmt man aus den für die brasilianischen Turmaline früher angegebenen Formeln das Mittel, so ergibt sich für das gesamte bei der Abkühlung um Θ^0 in der Richtung der Hauptachse erzeugte elektrische Moment der Volumeneinheit der Wert:

$$H = 1{,}13\,\Theta + 0{,}0052\,\Theta^2 \quad . \tag{127}$$

Es folgt hieraus, daß das Moment H größer ist, als das Moment p_3, welches die falsche Pyroelektrizität darstellt. Die Differenz $H - p_3$ entspricht dem Anteil des Gesamtmomentes, dessen Ursache in dem direkten Einfluß der Temperatur auf die molekularen elektrischen Momente zu suchen ist. Er repräsentiert

also die wahre Pyroelektrizität. Der Koeffizient des quadratischen Gliedes in dem Ausdrucke für H ist zwar von derselben Ordnung, wie der in p_3, aber doch erheblich größer. Das kann von dem Einfluß der wahren Pyroelektrizität herrühren, kann aber andererseits auch durch die noch wenig untersuchte Abhängigkeit der piezoelektrischen Konstanten von der Temperatur bedingt sein. Nach LISSAUER[1]) ist zwar bei Turmalin der piezoelektrische Modul δ_{33} innerhalb der Temperaturen von 19 bis -192^0 C von der Temperatur merklich unabhängig. Ein Schluß auf die piezoelektrische Konstante ε_{33} kann daraus nicht gezogen werden, da diese noch außerdem von δ_{31} und den Elastizitätskonstanten c_{31} und c_{33} abhängt.

Vergleichende Beobachtungen der pyroelektrischen und piezoelektrischen Erregung[2]). Die im vorhergehenden für die pyroelektrische und die piezoelektrische Erregung aufgestellten Formeln beziehen sich auf verschiedene Exemplare von brasilianischen Turmalinen. Ein sicherer Schluß auf das Verhältnis der wahren und der falschen Pyroelektrizität kann daraus nicht gezogen werden, denn die Beobachtungen zeigen, daß die elektrische Erregbarkeit von Kristall zu Kristall merklichen Änderungen unterliegt. Eine sichere Entscheidung der Frage ist nur möglich, wenn die piezoelektrische und die pyroelektrische Erregung an Präparaten beobachtet wird, welche einem und demselben Kristalle entstammen. VOIGT benutzte zur piezoelektrischen Erregung ein parallel den Hauptachsen geschnittenes Prisma, dessen zur z-Achse senkrechte Flächen mit Stanniol belegt waren. Zur pyroelektrischen Erregung diente ein etwa 50 mm langes dünnes Stäbchen von 1×6 mm Querschnitt, das an beiden Enden metallische Belegungen trug. Zur pyroelektrischen Erregung dienten zwei verschieden temperierte Bäder von Paraffinöl, in welche das Stäbchen abwechselnd eingetaucht wurde. Das dünne Stäbchen nahm beinahe momentan die Temperatur des umgebenden Bades an. Die Schwierigkeiten, welche aus der Leitung der Oberfläche sich ergeben, wurden so vermieden. Die beiden Präparate, das Prisma wie das Stäbchen, wurden abwechselnd mit demselben Quadrantenelektrometer verbunden; die erzeugten Ladungen wurden nicht absolut gemessen, sondern durch die unbekannt bleibende Kapazität des Elektrometers ausgedrückt. Die beobachteten Werte werden damit auf eine willkürliche, aber allen gemeinsame Einheit bezogen. Da es aber für die Entscheidung der Frage nach dem Verhältnis der wahren und der falschen Pyroelektrizität nur auf die relativen Werte ankommt, so ist jenes Verfahren ohne Bedenken. Das gesamte pyroelektrische Moment in der Richtung der z-Achse kann bei einer kleinen Differenz Θ der Endtemperaturen ihr selbst proportional gesetzt werden. Es wird dann:

$$\frac{p_3}{\Theta} = 2\, a_1\, \varepsilon_{31} + a_3\, \varepsilon_{33} + h \quad . \tag{128}$$

Die beiden ersten Glieder entsprechen der falschen, das letzte der wahren Pyroelektrizität. Führt man an Stelle der piezoelektrischen Konstanten die direkt durch die Beobachtung gegebenen piezoelektrischen Moduln ein, so wird:

$$\frac{p_3}{\Theta} = \frac{2(\delta_{31} s_{33} - \delta_{33} s_{13}) a_1 + (\delta_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2\,\delta_{13} s_{13}) a_3}{s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2\, s_{13}^2} + h \quad . \tag{128'}$$

Der Wert von δ_{33} in dem zugrunde gelegten willkürlichen Maße wird direkt durch die Beobachtungen gegeben. Der Wert von δ_{31} wird in demselben Maße

[1]) LISSAUER, Diss., München.
[2]) W. VOIGT, Gött. Nachr. 1898, p. 166.



berechnet mit Hilfe des Verhältnisses δ_{31}/δ_{33}, welches aus den Zahlen von § 8 folgt. Auf diese Weise ergibt sich in unseren willkürlichen Einheiten:

$$2\,a_1\,\varepsilon_{31} + a_3\,\varepsilon_{33} = 529 \quad . \tag{129}$$

Für das gesamte pyroelektrische Moment folgt aus den Beobachtungen:

$$\frac{p_3}{\Theta} = 645 \quad . \tag{129'}$$

Somit wird:

$$h = 116 \text{ und } \frac{h}{2\,a_1\,\varepsilon_{31} + a_3\,\varepsilon_{33} + h} \doteq 0{,}18 \quad . \tag{130}$$

Die wahre Pyroelektrizität beträgt also etwa $^1/_5$ der gesamten pyroelektrischen Erregung.

22. Abhängigkeit des molekularen elektrischen Momentes Γ von der Temperatur.

Die Molekulartheorie der Piezoelektrizität liefert beim Turmalin für die piezoelektrischen Konstanten nur dann das richtige Vorzeichen, wenn die elektrische Achse der Moleküle der Richtung nach übereinstimmt mit der Richtung vom analogen zum antilogen Pole. Bestätigt wird diese Folgerung durch Beobachtungen von VOIGT[1]) über die beim Zerbrechen eines Turmalins an den Bruchflächen auftretenden Ladungen. Kompression in der Richtung der z-Achse erzeugt eine positive Ladung am antilogen Ende; das entspricht einer Vergrößerung der molekularen Momente. Dasselbe gilt von der falschen Pyroelektrizität. Nimmt die Temperatur ab, so nehmen die molekularen Momente zu. Nun tritt aber die wahre Pyroelektrizität additiv zu der falschen hinzu. Die direkte Wirkung einer Temperaturabnahme muß also gleichfalls eine Vergrößerung des Momentes bedingen. Wir kommen daher zu dem merkwürdigen Schlusse, daß das Moment Γ um so größer wird, je tiefer die Temperatur. Verständlich wird dieses Resultat durch eine Betrachtung, welche zuerst auf dem Gebiete des Ferromagnetismus eingeführt worden ist. Wir nehmen an, daß die Achse, welche die beiden elektrischen Pole eines Moleküls verbindet, durch seinen Mittelpunkt hindurchgehe. Die Wärmebewegung der Pole vollziehe sich so, daß die elektrische Achse bei unveränderter Länge um die z-Achse des Koordinatensystems schwingt. Die Amplitude der Schwingungen sei um so größer, je höher die Temperatur. Der beobachtete Wert von Γ ist dann ein Mittelwert aus den verschiedenen Werten des Momentes, welche der jeweiligen Abweichung der elektrischen Achse von der z-Achse entsprechen. Man übersieht ohne weiteres, daß dieser Mittelwert um so größer ist, je kleiner die Amplitude der Schwingungen, d. h. je tiefer die Temperatur[2]).

23. Pyroelektrische Erscheinungen bei anderen Kristallen.

Wahre Pyroelektrizität ist nur möglich bei Kristallen, welche wie der Turmalin eine ausgezeichnete polare Hauptachse besitzen. Bei allen anderen Kristallen treten pyroelektrische Erscheinungen nur auf bei ungleichförmiger Erwärmung. Es handelt sich dabei in Wirklichkeit um piezoelektrische Erscheinungen; ihre Ursache liegt in den Spannungen und Drucken, welche mit jeder

[1]) VOIGT, Gött. Nachr. 1896, p. 207.

[2]) Vgl. hierzu SCHRÖDINGER, Studien über Kinetik der Dielektrika, den Schmelzpunkt und Pyro- und Piezoelektrizität. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss., Bd. 121, Abt. IIa, Nov. 1912.

ungleichförmigen Verteilung der Temperatur im Inneren eines Kristalles verbunden sind.

Es möge das erläutert werden an dem Beispiele des Quarzes. Man schneide aus einem Quarze eine regelmäßige sechsseitige Platte senkrecht zur Hauptachse. Wird diese von der Mitte aus erwärmt, so teilt sie sich in sechs gleiche Sektoren, welche durch die nach den Seitenmitten gehenden Durchmesser voneinander geschieden werden. Wie sich durch Bestäubung leicht nachweisen läßt, werden diese Sektoren abwechselnd positiv und negativ elektrisch[1]). Dieselbe Teilung ergibt sich auch bei Kreisscheiben, deren Fläche senkrecht zur Hauptachse steht. Die Ladung der Sektoren kehrt sich um, wenn die Scheibe statt von der Mitte von dem kreisförmigen Rande aus erwärmt wird[2]). Endlich ergibt sich eine solche Einteilung in sechs entgegengesetzt elektrische Sektoren auch bei einer oberflächlich erwärmten Quarzkugel. Die prinzipiellen Grundlagen für eine theoretische Behandlung dieser Erscheinungen sind in den Gesetzen der Thermoelastizität und der Piezoelektrizität gegeben. Die Durchführung der Probleme im einzelnen bietet erhebliche Schwierigkeiten; doch konnte nachgewiesen werden, daß die Folgerungen der Theorie mit den im vorhergehenden erwähnten Beobachtungen übereinstimmen[3]).

Pyroelektrische Momente bei gleichförmiger Erwärmung können nur auftreten bei Kristallen, welche eine einzelstehende polare Achse besitzen, bei denen die Moleküle verbunden sind mit einem einachsigen Polsystem. Das ist der Fall in den folgenden Gruppen.

I. Triklines System.

1. Hemiedrische Gruppe.

II. Monoklines System.

2. Hemimorphe Gruppe.
3. Hemiedrische Gruppe.

III. Rhombisches System.

4. Hemimorphe Gruppe.

IV. Quadratisches System.

6. Hemimorph-hemiedrische Gruppe.
8. Hemimorph-tetartoedrische Gruppe.

V. Hexagonales System.

11. Hemimorph-hemiedrische Gruppe.
13. Erste hemimorph-tetartoedrische Gruppe.
16. Zweite hemimorph-tetartoedrische Gruppe.
18. Ogdoedrische Gruppe.

Die Nummern der Gruppen sind dieselben, wie in den Zusammenstellungen von § 6. Für kleine Temperaturdifferenzen kann das pyroelektrische Moment der Volumeinheit p der Temperaturdifferenz Θ proportional gesetzt werden. Den Quotienten p/Θ bezeichnet man als pyroelektrische Konstante; ihre Werte sind für eine Reihe von Kristallen in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

[1]) Kundt, Berl. Ber. 16. 421. 1883.
[2]) Röntgen, Wied. Ann. 18. 534; 19. 523. 1883.
[3]) Voigt, Lehrb. d. Kristallphys., p. 928—937, Leipzig 1910.



Lithiumsulfatmonohydrat	23,18 [1])
Lithiumseleneatmonohydrat	17,14
Resorcin	7,72
Rechtsweinsäure	7,51
Neutralweinsaures Kalium	5,98
Lithiumtrinatriumseleneat	5,38
Lithiumkaliumsulfat	4,88
Rechtsweinsaures Ammonium	2,84
Lithiumnatriumsulfat	2,31
Turmalin	1,06—1,32
Skolicit	0,99
Strontiumditartrat	0,73
Rohrzucker	0,58
Rhamnose	0,51

Die Werte beziehen sich auf eine Temperatur von etwa 20°.

Die folgende Tabelle enthält pyroelektrische Momente der Volumeinheit bei Turmalinen verschiedener Herkunft für Temperaturunterschiede Θ bis zu 160° [2]).

Schwarze Turmaline von Mursinsk.

M Ia	$0{,}52\ \Theta$	$+0{,}0117\ \Theta^2$	$-0{,}000058\ \Theta^3$
M Ib	$1{,}46\ \Theta$		$-0{,}0000078\ \Theta^3$
M II	$1{,}21\ \Theta$	$+0{,}0059\ \Theta^2$	$-0{,}0000828\ \Theta^3$
M IV	$1{,}01\ \Theta$	$+0{,}0024\ \Theta^2$	$-0{,}0000181\ \Theta^3$

Turmalin vom Hörlberg.

$1{,}31\ \Theta$

Turmaline von Elba.

E III	$1{,}42\ \Theta$	$-0{,}000256\ \Theta^2$
E IV	$1{,}18\ \Theta$	$-0{,}000752\ \Theta^2$

Turmaline von Prevale.

P I	$0{,}89\ \Theta$	$-27{,}9$
P II	$1{,}46\ \Theta$	$-28{,}0$

Rote Turmaline von Mursinsk.

Mr I	$2{,}03\ \Theta$	$-19{,}7$
Mr II	$1{,}84\ \Theta$	$-58{,}5$

Die Turmaline M Ia und M Ib sind Bruchstücke desselben Kristalls. Eine äußerliche Ursache für die auffallende Verschiedenheit ihres Verhaltens konnte nicht bemerkt werden.

VI. Zentrische Pyroelektrizität.

24. Ältere Beobachtungen.

Aus den Symmetrieverhältnissen folgt, daß bei Kristallen von zentrischer Symmetrie piezoelektrische und pyroelektrische Momente nicht auftreten können. Trotzdem sind pyroelektrische Erregungen bei Kristallen mit Symmetriezentrum schon früher beobachtet worden. Sie wurden entdeckt im Jahre 1760 von CANTON beim brasilianischen Topas; BREWSTER beobachtete zentrische Erregungen bei Flußspat, Granat, Kalkspat, Beryll und Schwerspat. Ein großes Beobachtungsmaterial verdanken wir endlich HANKEL. Von den untersuchten Kristallen mögen nur die folgenden hervorgehoben werden:

Boracit, Bergkristall, Topas, Schwerspat, Arragonit, Kalkspat, Beryll, Cölestin, Prehnit, Flußspat.

Bei einem Teil der untersuchten Präparate ist nun zweifellos die zentrische Erregung eine scheinbare. Eine zentrische Symmetrie kann vorgetäuscht werden

[1]) HAYASHI, Diss., Göttingen 1912.
[2]) RIECKE, Ann. d. Phys. u. Chem. 40. 303. 1890.



durch Zwillingsbildung; ein anscheinend einheitlicher Kristall kann aus Stücken von niedrigerer Symmetrie so zusammengesetzt sein, daß ein Gebilde von zentrischer Symmetrie entsteht. Sind die Teile pyroelektrisch erregbar, so wird auch der aus ihnen zusammengesetzte Kristall Pyroelektrizität besitzen. Es ist ferner der Fall denkbar, daß infolge von isomorpher Mischung oder in einer festen Lösung zwischen Molekülen von zentrischer Symmetrie andere eingebettet sind, welche azentrisch und der pyroelektrischen Erregung fähig sind. Wenn man endlich berücksichtigt, daß in Kristallen nicht selten verschieden gefärbte Teile durch scharfe Trennungsflächen voneinander geschieden sind, so kann man auch an elektrische Spannungsdifferenzen im Inneren des Kristalls denken. Sind diese von der Temperatur abhängig, so können sie gleichfalls eine Quelle scheinbarer Pyroelektrizität werden. Indessen ist es doch nicht wahrscheinlich, daß alle über zentrische Pyroelektrizität früher gemachten Beobachtungen in dieser Weise auf sekundäre Einflüsse zurückzuführen sind. Vielmehr sind ohne Zweifel auch zentrisch-symmetrische Kristalle einer wahren pyroelektrischen Erregung fähig. Es entsteht dann die Frage, wie solche Erregungen zustande kommen und welche charakteristischen Eigenschaften sie besitzen.

25. Polsysteme höherer Ordnung.

Es versteht sich von selbst, daß die in § 12 und § 14 entwickelten Anschauungen nicht beschränkt sind auf Kristalle ohne Symmetriezentrum. Auch bei Kristallen von zentrischer Symmetrie werden wir uns die Moleküle umgeben denken von elektrischen Polsystemen, welche aber dann gleich dem Kristalle selbst zentrische Symmetrie besitzen müssen. Wenn wir uns im dritten Kapitel beschränkt haben auf die Betrachtung azentrischer Polsysteme, so geschah das natürlich, weil wir es dort nur mit den Erscheinungen azentrischer Kristalle zu tun hatten.

Es möge nun zunächst ein allgemeines Verfahren beschrieben werden, dessen man sich zur Herstellung elektrischer Polsysteme bedienen kann. Wir gehen aus von einem einzelnen elektrischen Pole η_1; er liege in dem Punkte A der x-Achse in dem Abstande x von ihrem Anfangspunkt. Das Potential dieses Poles auf einen beliebigen Punkt mit den Koordinaten a, b, c ist gegeben durch:

$$P_0 = \frac{\eta_1}{r} \quad . \tag{131}$$

Polsysteme erster Ordnung. Wir verschieben den Pol η_1 auf der x-Achse um die Strecke δ_1 nach B; dann ist der Wert des Potentials für die neue Lage des Pols:

$$P_0 + \delta \frac{\frac{\eta_1}{r}}{\partial x} \delta_1 = P_0 - \eta_1 \frac{\partial \left(\frac{1}{r}\right)}{\partial a} \delta_1 \quad .$$

Legen wir in den Punkt A einen elektrischen Pol von der Stärke $-\eta_1$, so hat das ihm entsprechende Potential den Wert $-P_0$. Das von dem elektrischen Polpaar in den Punkten B und A ausgeübte Potential ist daher:

$$P_x = - \eta_1 . \delta_1 \frac{\partial \left(\frac{1}{r}\right)}{\partial a} \quad . \tag{132}$$

Es ist dies das bekannte Potential eines elektrischen Dipols. Für die Pole, welche in ähnlicher Weise auf den Achsen y und z angeordnet sind, ergeben sich die Potentiale:

$$P_y = -\eta_2 \delta_2 \frac{\partial \left(\frac{1}{r}\right)}{\partial b}, \qquad P_z = -\eta_3 \delta_3 \frac{\partial \left(\frac{1}{r}\right)}{\partial c} \quad . \tag{132'}$$

Wir bezeichnen diese Polsysteme als Polsysteme erster Ordnung und benutzen dafür die Symbole P_x, P_y, P_z.

Polsysteme zweiter Ordnung. Wir kehren zurück zu dem Polsystem P_x und verschieben dasselbe zunächst abermals um die Strecke δ_1, so daß der negative Pol nach dem Punkte B, der positive Pol nach C kommt. Der neue Wert des Potentials ist:

$$P_x - \frac{\partial P_x}{\partial a} \delta \quad .$$

An die ursprüngliche Stelle des Polsystems AB setzen wir dann ein Polsystem mit umgekehrten Vorzeichen der Ladungen. Es kommt dann nach A die Ladung $+\eta_1$, nach B $-\eta_1$; das Potential hat den Wert $-P_x$. Das Potential des durch den Verschiebungsprozeß erzeugten Polsystems ist dann:

$$P_{xx} = \frac{\partial P_x}{\partial a} \delta_1 = \eta_1 \delta_1^2 \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{r}\right)}{\partial a^2} \quad . \tag{133}$$

Es entspricht dieses Potential einem Polsysteme, bei dem in dem Punkte B die elektrische Menge $-2\eta_1$, zu beiden Seiten in gleichem Abstande δ_1 die elektrischen Mengen $+\eta_1$ konzentriert sind. In derselben Weise gibt der Verschiebungsprozeß in seiner Anwendung auf die Polsysteme P_y und P_z die neuen Polsysteme P_{yy} und P_{zz} mit den Potentialen:

$$P_{yy} = \eta_2 \delta_2^2 \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{r}\right)}{\partial b^2}, \qquad P_{zz} = \eta_3 \delta_3^2 \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{r}\right)}{\partial c^2} \quad . \tag{133'}$$

Wir verschieben ferner das Polsystem P_x in der Richtung der y-Achse um die Strecke δ_2 so, daß der positive Pol nach D, der negative nach C kommt. Dann ist das Potential in der neuen Stellung gegeben durch:

$$P_x - \frac{\partial P_x}{\partial b} \delta_2 \quad .$$

An Stelle des Polsystems AB setzen wir wieder ein Polsystem mit entgegengesetzten Ladungen, so daß die Ecken des Viereckes $ACDB$ abwechselnd mit den Polen $+\eta_1$ und $-\eta_1$ besetzt sind. Das Potential dieses Polsystems ist:

$$P_{xy} = -\frac{\partial P_x}{\partial b} \delta_2 = \eta_1 \delta_1 \delta_2 \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{r}\right)}{\partial a \, \partial b} \quad . \tag{134}$$

Wir erhalten so ein neues Polsystem zweiter Ordnung, welchem analoge Systeme P_{yz} und P_{zx} in den anderen Koordinatenebenen entsprechen.

Polsysteme dritter Ordnung. Wenden wir den Verschiebungsprozeß an auf die Polsysteme zweiter Ordnung, so ergibt sich eine größere Zahl von Polsystemen dritter Ordnung, welche durch die folgenden Symbole bezeichnet werden können:

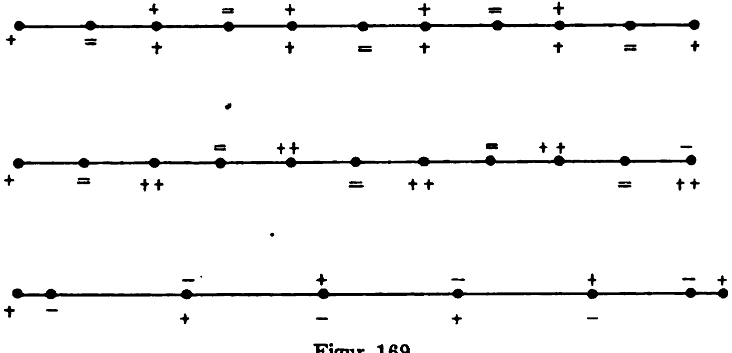
$$P_{xxx} \qquad P_{yyy} \qquad P_{zzz}$$
$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$
$$P_{yzx} \qquad P_{yzy} \qquad P_{yzz}$$
$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

Dabei ist die Richtung der jeweils angewandten Verschiebung durch die angehängten Indizes gegeben. Zu diesen Polsystemen dritter Ordnung gehört das tetraedrische Polsystem von § 14; ebenso aber das trigonale; denn man kann auch dieses durch eine doppelte Verschiebung eines Polsystems erster Ordnung erzeugen. Die erste Verschiebung findet statt unter einem Winkel von 60° gegen die Richtung der Achse. Es entsteht dann ein Rhombus, dessen abwechselnde Ecken mit positiven und negativen Polen besetzt sind. Die zweite Verschiebung findet statt in der Richtung der kurzen Diagonale des Rhombus und ist dem Betrage nach gleich dieser Diagonale. Es entsteht so ein regelmäßiges Sechseck, dessen abwechselnde Ecken mit positiven und negativen elektrischen Polen besetzt sind.

Eine weitere Ausführung dieser Betrachtungen ist überflüssig, da wir im folgenden nur die Polsysteme P_{zx}, P_{yy}, P_{zz} zu berücksichtigen haben. Nur das sei bemerkt, daß alle Polsysteme ungerader Ordnung azentrisch, alle Polsysteme gerader Ordnung zentrisch symmetrisch sind.

26. Elektrische Wirkung von Kristallen, deren Moleküle mit zentrischen Polsystemen verbunden sind.

Wirkung einer auf der z-Achse regelmäßig angeordneten Reihe von Polsystemen P_{zz}. Die Wirkung der einzelnen Polsysteme hängt nur ab von dem Produkte $\eta_3\, \delta_3^{\,2}$. Wenn nur die Mittelpunkte der Systeme in gleichen Abständen aufeinander folgen, so kann man die Polstärken η_3 stets so bestimmen,

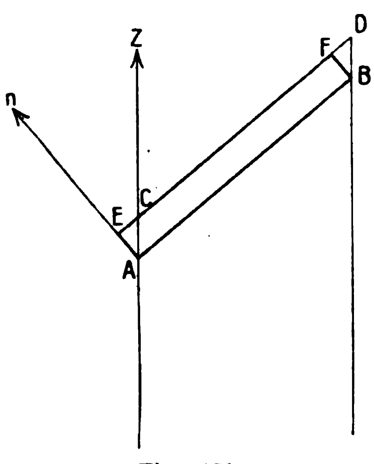


Figur 169.

daß die ganze Länge eines Polsystems, $2 \times \delta_3$, gleich dem Abstande zwischen den Mitten zweier aufeinanderfolgender Polsysteme wird. Man erhält dann für die Reihe der aufeinanderfolgenden Pole das auf der ersten Linie der Figur 169 gezeichnete Bild. Auf der zweiten Linie sind die im Inneren liegenden Pole so verbunden, daß das ganze Innere mit Polsystemen erster Ordnung besetzt erscheint. Ihre Polstärke beträgt $2 \times \eta_3$, die Poldistanz δ_3. Man kann diese Polsysteme ohne Änderung ihrer äußeren Wirkung ersetzen durch Polsysteme mit der Polstärke η_3 und der Poldistanz $2\,\delta_3$. Dann ergibt sich das auf der dritten

Linie dargestellte Bild. Man erkennt, daß die Reihe der Polsysteme P_{zz} ebenso wirkt, wie zwei Polsysteme erster Ordnung, welche sich an den Enden der Linie befinden, so daß die positiven Pole auf beiden Seiten nach außen gewandt sind. Die Polstärke beträgt η_3, die Poldistanz $\frac{1}{2}\delta_3$.

Elektrische Wirkung eines Kristalls, dessen Moleküle verbunden sind mit dem Polsysteme P_{zz}. Wir denken uns die z-Achse vertikal nach oben gehend. Der Kristall sei nach oben begrenzt durch eine Fläche F, deren Normale n mit der z-Achse den Winkel (n, z) einschließt. Die Fläche F werde ihrerseits begrenzt durch zwei Kanten A und B, welche senkrecht stehen zu der Ebene (n, z). Im übrigen werde der Kristall begrenzt durch eine Säule, deren Kanten parallel mit der z-Achse sind; zwei Seitenflächen gehen durch A und B hindurch, zwei andere seien parallel der Ebene (n, z). Wir schneiden diese Säule durch eine zur z-Achse normale Ebene. In dieser konstruieren wir ein rechtwinkliges Netz, so daß die Moleküle des Kristalls die Mitten der elementaren Rechtecke einnehmen. Der Inhalt eines ein einzelnes Molekül umschließenden Rechteckes sei λ_3^2. Wiederholt sich nun dieselbe Verteilung der Moleküle in aufeinanderfolgenden zur z-Achse senkrechten Ebenen, so geht durch jedes einzelne Molekül eine gerade Linie, welche mit Polsystemen P_{zz} in der Weise besetzt ist, wie wir das im vorhergehenden beschrieben haben. Jede dieser Reihen kann also ersetzt werden durch zwei Polpaare an ihrem oberen und unteren Ende, deren positive Pole nach außen zu liegen. Beschränken wir uns auf die Betrachtung des oberen Endes, so wird also die Gesamtheit der Molekülreihen in ihrer elektrischen Wirkung ersetzt durch eine elektrische Doppelfläche über der Endfläche F. Figur 170 gibt einen Schnitt des Kristalls durch eine Ebene, welche durch die Normale n und die Achse z hindurchgelegt ist; die Linie AB entspricht der Endfläche des Kristalls; sie gehört dem negativen Blatte der Doppelfläche an. Das positive Blatt CD erhalten wir, wenn wir die Linie AB parallel mit sich selber um die Strecke $\frac{\delta_3}{2}$ in der Richtung der z-Achse verschieben. Die Dichte der elektrischen Belegungen ist, wie man leicht sieht, gegeben durch:



Figur 170.

$$\frac{\eta_3}{\lambda_3^2} \cos(n, z) \quad .$$

Die Doppelfläche ist aber keine Doppelfläche in der gewöhnlichen Bedeutung dieses Wortes, denn die wechselseitige Verschiebung der beiden Blätter ist keine normale, sondern eine schiefe. Um eine gewöhnliche Doppelfläche zu erhalten, ziehen wir die Linien AE und BF normal zu den Blättern der Doppelfläche; die Stücke EC und FD haben die Länge:

$$\frac{\delta_3}{2} \sin(n, z) \quad .$$

Belegen wir das Stück EC, bzw. den ihm entsprechenden Teil des äußeren Blattes der Doppelfläche mit positiver Elektrizität in derselben Dichte, wie sie auf CD vorhanden ist, so entspricht den Linien AB und EF eine normale

Doppelfläche. Wir müssen aber die hinzugefügte Elektrizitätsmenge wieder dadurch kompensieren, daß wir EC auch mit negativer Elektrizität von derselben Dichte belegen. Es ergibt sich daraus, daß die elektrische Wirkung der oberen Endfläche äquivalent ist mit der Wirkung einer normalen elektrischen Doppelschicht und mit der Wirkung einer positiven Ladung auf FD, einer negativen auf EC. Die positive Ladung, welche der Strecke ED entspricht, können wir uns in der Kante B konzentriert denken; dann ergibt sich für ihre Ladung eine lineare Dichte von:

$$\frac{1}{2}\,\frac{\delta_3\,\eta_3}{\lambda_3^{\,2}}\cos(n, z)\sin(n, z)\quad . \tag{185}$$

Ebenso wird die negative Ladung der durch EC repräsentierten Fläche auf der Kante A konzentriert werden; ihre Ladung besitzt dann eine lineare Dichte von der Größe:

$$-\frac{1}{2}\,\frac{\delta_3\,\eta_3}{\lambda_3^{\,2}}\cos(n, z)\sin(n, z)\quad . \tag{185'}$$

Die Ladung der Kanten erreicht somit ein Maximum, wenn die Endfläche unter einem Winkel von 45^0 gegen die z-Achse geneigt ist. Dieses Maximum hat den Wert:

$$\frac{1}{4}\,\frac{\delta_3\,\eta_3}{\lambda_3^{\,2}}\quad . \tag{186}$$

Ganz analoge Betrachtungen gelten natürlich, wenn die Moleküle des Kristalls verbunden sind mit den Polsystemen P_{xx} oder P_{yy}.

Elektrische Wirkung von quadratischen Kristallprismen, deren Längskanten zusammenfallen mit einer der Achsen x, y oder z, deren Diagonalebenen bzw. zusammenfallen mit den Ebenen xy, xz, yx, yz, zx, xy.

Wir nehmen an, daß die Moleküle des Kristalls gleichzeitig verbunden sind mit den Polsystemen P_{xx}, P_{yy}, P_{zz}. Betrachten wir ein Prisma, dessen Längskanten parallel sind der x-Achse, während die Diagonalebenen zusammenfallen mit den Ebenen xy und xz. Der Querschnitt des Prismas sei gegeben durch ein Quadrat, von dem zwei Ecken B, B' auf der y-Achse, zwei andere C, C' auf der z-Achse gelegen sind. Das Polsystem P_{zz} bedingt eine positive Ladung der Kanten C und C' von der Dichte:

$$\frac{1}{2}\,\frac{\delta_3\,\eta_3}{\lambda_3^{\,2}}\quad .$$

Eine negative Ladung von gleicher Dichte auf den Kanten B und B'. Dagegen bedingt das Polsystem P_{yy} eine positive Ladung der Kanten B und B' von der Dichte:

$$\frac{1}{2}\,\frac{\delta_2\,\eta_2}{\lambda_2^{\,2}}\quad ;$$

eine negative Ladung der Kanten C und C' von derselben Dichte. Im ganzen erhalten also die Kanten B und B' eine positive Ladung von der Dichte:

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\delta_2\,\eta_2}{\lambda_2^{\,2}}-\frac{\delta_3\,\eta_3}{\lambda_3^{\,2}}\right)\quad . \tag{187}$$

Die Kanten C und C' haben eine negative Ladung von derselben Dichte.

Wir betrachten nun in derselben Weise ein Prisma, dessen Längskanten parallel der y-Achse liegen. Die in der yz-Ebene liegenden Kanten tragen dann eine positive Ladung, deren Dichte gegeben ist durch:

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\delta_3\,\eta_3}{\lambda_3^{\,2}}-\frac{\delta_1\,\eta_1}{\lambda_1^{\,2}}\right)\quad . \tag{187'}$$

Die Ladung der in der yz-Ebene liegenden Kanten hat gleiche Dichte, aber entgegengesetztes Zeichen. Für ein Prisma endlich, dessen Längskanten parallel der z-Achse sind, ist die Ladung der in der xz-Ebene liegenden Kanten bestimmt durch:

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\delta_1 \eta_1}{\lambda_1^2} - \frac{\delta_2 \eta_2}{\lambda_2^2}\right) \quad . \tag{137''}$$

Nach außen hin kommen die Wirkungen dieser Ladungen für gewöhnlich nicht zur Geltung, weil sie durch äußere Ladungen von gleicher Dichte, aber entgegengesetztem Zeichen kompensiert werden. Gegenstand der Beobachtung können nur die Veränderungen der Ladung werden, welche bei Änderung der Temperatur sich einstellen. Die wirksamen Ladungen bilden daher nur einen voraussichtlich nicht sehr großen Bruchteil der im vorhergehenden berechneten.

27. Zur experimentellen Prüfung der Molekulartheorie.

Die Theorie der zentrischen Pyroelektrizität wurde von VOIGT[1]) in etwas allgemeinerer Weise entwickelt. Er geht aus von der Betrachtung eines Volumelementes, in dem elektrische Pole irgendwie verteilt sind. Das Potential des Elementes wird dann nach Kugelfunktionen entwickelt. Das Potential eines irgendwie begrenzten Kristalls ergibt sich mit Hilfe von partiellen Integrationen. Die Resultate der Betrachtung stimmen im wesentlichen mit den Sätzen überein, die im vorhergehenden Paragraphen entwickelt wurden. Zur Prüfung der Theorie benutzte VOIGT Prismen von quadratischem oder rhombischem Querschnitt, deren Längskanten einer der Achsen x, y, z parallel waren. Die Kanten wurden mit metallischen Belegen versehen, von denen je zwei gegenüberliegende unter sich und mit dem einen Quadrantenpaar eines Elektrometers verbunden wurden. Genaue quantitative Resultate konnten nicht erhalten werden wegen verschiedener störender Umstände. Der Größenordnung nach ergaben sich für Topas und Baryt die folgenden Werte:

Topas.

$$\frac{1}{2x}\left(\frac{\delta_2 \eta_2}{\lambda_2^2} - \frac{\delta_3 \eta_3}{\lambda_3^2}\right) \begin{matrix} > 0{,}000015 \\ < 0{,}000075 \end{matrix} \qquad \frac{1}{2x}\left(\frac{\delta_3 \eta_3}{\lambda_3^2} - \frac{\delta_1 \eta_1}{\lambda_1^2}\right) \begin{matrix} > 0{,}000075 \\ < 0{,}0003 \end{matrix}$$

$$\frac{1}{2x}\left(\frac{\delta_2 \eta_2}{\lambda_2^2} - \frac{\delta_1 \eta_1}{\lambda_1^2}\right) \begin{matrix} > 0{,}000075 \\ < 0{,}0003 \end{matrix} \quad .$$

Baryt.

$$\frac{1}{2x}\left(\frac{\delta_2 \eta_2}{\lambda_2^2} - \frac{\delta_3 \eta_3}{\lambda_3^2}\right) \begin{matrix} > 0{,}0003 \\ < 0{,}00075 \end{matrix} \qquad \frac{1}{2x}\left(\frac{\delta_1 \eta_1}{\lambda_1^2} - \frac{\delta_3 \eta_3}{\lambda_3^2}\right) \begin{matrix} > 0{,}0003 \\ < 0{,}00075 \end{matrix}$$

$$\frac{1}{2x}\left(\frac{\delta_2 \eta_2}{\lambda_2^2} - \frac{\delta_1 \eta_1}{\lambda_1^2}\right) \begin{matrix} > 0{,}000075 \\ < 0{,}0003 \end{matrix} \quad .$$

Die Zahlen bedeuten elektrostatische Einheiten und sind reduziert auf eine Temperaturdifferenz von 1° C. $1/x$ bedeutet den Bruchteil, um welchen die ursprüngliche molekulare Ladung durch eine Temperaturerhöhung von 1° C vergrößert wird. Die Zahlen in den vorhergehenden Tabellen entsprechen den gesamten Mengen von Elektrizität, welche auf den Längskanten der Kristallprismen konzentriert sind. Bezeichnen wir die Längen dieser Kanten je nach ihrer Orientierung mit l_1, l_2, l_3, so müssen wir jene Zahlen mit den entsprechenden Längen dividieren, um die den verschiedenen Orientierungen entsprechenden Ladungsdichten zu bestimmen.

[1]) VOIGT, Gött. Nachr. 1905, p. 314.

Wir gehen nun über zu den mit Topas erhaltenen Resultaten. Da es im folgenden nur auf Abschätzung der Größenordnung ankommt, so machen wir die Annahme, daß der Wert von $\frac{\delta_1 \eta_1}{\lambda_1^2}$ so klein sei, daß er gegen $\frac{\delta_2 \eta_2}{\lambda_2^2}$ und $\frac{\delta_3 \eta_3}{\lambda_3^2}$ vernachlässigt werden kann. Dann erhalten wir die Gleichungen:

$$2x \quad 0{,}000075 \frac{1}{l_2} < \frac{\delta_3 \eta_3}{\lambda_3^2} < 2x \quad 0{,}00030 \frac{1}{l_2}$$

$$2x \quad 0{,}000075 \frac{1}{l_3} < \frac{\delta_2 \eta_2}{\lambda_2^2} < 2x \quad 0{,}00030 \frac{1}{l_3} \quad .$$

Der Berechnung der Ladungen liegt die Annahme zugrunde, daß die Moleküle des Kristalls in den Mittelpunkten rechtwinkliger Prismen liegen, welche den Raum lückenlos erfüllen und deren Kantenlängen gegeben sind durch δ_1, δ_2, δ_3. Daraus folgt:

$$\frac{\delta_3 \eta_3}{\lambda_3^2} = \frac{\delta_3 \eta_3}{\delta_1 \delta_2} \qquad \frac{\delta_2 \eta_2}{\lambda_2^2} = \frac{\delta_2 \eta_2}{\delta_1 \delta_3} \quad .$$

Was die Größe von δ_1, δ_2, δ_3 anbelangt, so legt das Verhalten des Topas die Annahme nahe, daß δ_2, δ_3 der Größe nach nicht sehr verschieden, δ_1 dagegen kleiner als δ_2 und δ_3 sei. Nun stellt das Produkt δ_1, δ_2, δ_3 das Molekularvolumen des Topas dar. Bezeichnen wir mit M das Molekulargewicht, mit s das spezifische Gewicht von Topas und verstehen wir unter $\mathfrak{N}$ die Anzahl der wirklichen Moleküle im g-Molekül, so ist:

$$\delta_1 \delta_2 \delta_3 = \frac{M}{s\mathfrak{N}} \quad .$$

Die dritte Wurzel aus diesem Ausdruck stellt einen Mittelwert dar, welcher von $\delta_2 \delta_3$ überschritten wird, während δ_1 unter demselben bleibt. Die Zusammensetzung des Topas ist gegeben durch die Formel:

$$5\,(Al_2SiO_5) + Al_2SiFl_{10} \quad .$$

Somit ist:

$$M = 1002 \quad .$$

Das spezifische Gewicht von Topas ist 3,5, $\mathfrak{N} = 6{,}175 \times 10^{23}$. Daraus folgt:

$$\sqrt[3]{\delta_1 \delta_2 \delta_3} = 0{,}774 \times 10^{-7} \quad .$$

Wir werden danach annehmen, daß die Brüche $\frac{\delta_3}{\delta_1 \delta_2}$ und $\frac{\delta_2}{\delta_3 \delta_1}$ der Größenordnung nach gegeben sind durch $1{,}29 \cdot 10^7$. Es sei:

$$\frac{\delta_3}{\delta_2 \delta_1} = i_3 \; 1{,}29 \times 10^7 \qquad \frac{\delta_2}{\delta_3 \delta_1} = i_2 \; 1{,}29 \times 10^7 \quad ,$$

wo i_3 und i_2 Zahlen repräsentieren, von denen anzunehmen ist, daß sie größer sind als 1. Wir setzen endlich:

$$\eta_3 = n_3 \varepsilon \qquad \eta_2 = n_2 \varepsilon \quad ,$$

wo ε das elektrische Elementarquantum bezeichnet. Wir können dann unsere früheren Gleichungen in folgender Form schreiben:

$$x\ 0{,}00015\ \frac{1}{l_2} < i_3 n_3 \times 6{,}05 \times 10^{-3} < x\ 0{,}0006\ \frac{1}{l_2}$$

$$x\ 0{,}00015\ \frac{1}{l_3} < i_2 n_2 \times 6{,}05 \times 10^{-3} < x\ 0{,}0006\ \frac{1}{l_3}\quad .$$

Wir benutzen diese Gleichungen, um für x einen oberen Grenzwert abzuleiten. Da die Kantenlängen l_2 und l_3 näherungsweise 2 cm betragen, so folgt aus der ersten Gleichung:

$$x < 80\, i_3 n_3 \quad ; \tag{138}$$

aus der zweiten:

$$x < 80\, i_2 n_2 \quad . \tag{138'}$$

Um die analoge Rechnung für Baryt durchzuführen, nehmen wir an, daß $\frac{\delta_3 \eta_3}{\lambda_3^2}$ vernachlässigt werden könne gegen $\frac{\delta_2 \eta_2}{\lambda_2^2}$ und $\frac{\delta_1 \eta_1}{\lambda_1^2}$; dann ergibt sich:

$$x\ 0{,}00060\ \frac{1}{l_1} < \frac{\delta_2 \eta_2}{\lambda_2^2} < x \times 0{,}0015\, \frac{1}{l_1}$$

$$x\ 0{,}00060\ \frac{1}{l_2} < \frac{\delta_1 \eta_1}{\delta_2 \delta_3} < x \times 0{,}0015\, \frac{1}{l_2}\quad .$$

Das Molekulargewicht von Baryt ist: $M = 233$, ferner ist $s = 4{,}6$. Somit ergibt sich:

$$\frac{1}{\sqrt[3]{\delta_1 \delta_2 \delta_3}} = 2{,}30 \times 10^{-7} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\sqrt[3]{\delta_1 \delta_2 \delta_3}} = 10{,}8 \times 10^{-3}\quad .$$

Als obere Grenze für x ergeben sich hieraus, wenn wir $l_1 = l_2 = 2$ setzen, die Werte:

$$x < 36 \times i_2 n_2 \qquad x < 36 \times i_1 n_1 \quad . \tag{139}$$

Bei Turmalin ist die Dichte der molekularen Ladung gleich $0{,}80 \cdot 10^5$ in elektrostatischen Einheiten. Die Dichte der freien Ladung bei einer Temperaturänderung von 1° gleich 1,39. Somit würde in diesem Falle x den Wert bekommen:

$$x = 5{,}7 \times 10^4\quad .$$

Im Falle von Topas und Baryt müßte man also für i und n schon ziemlich große Zahlen nehmen, um Werte zu erhalten, welche mit den für Turmalin geltenden einigermaßen vergleichbar wären. Einen Einwand gegen die Molekulartheorie wird man daraus nicht entnehmen können; eine Bestätigung der Theorie wäre aber nur möglich, wenn ein genaueres und vollständigeres Beobachtungsmaterial vorliegen würde.

28. Zentrische Piezoelektrizität.

Bei den pyroelektrischen Erscheinungen zentrischer Kristalle liegt ebenso, wie bei den azentrischen die Möglichkeit vor, daß die Erscheinungen ganz oder zum Teil durch die Verschiebungen der Kristallmoleküle bedingt sind. Ist dies der Fall, so müssen auch die zentrischen Kristalle einer piezoelektrischen Erregung fähig sein. In der Tat wird die Existenz von zentrischer Piezoelektrizität durch Beobachtungen von VOIGT[1]) in hohem Maße wahrscheinlich gemacht.

[1]) VOIGT, Gött. Nachr. 1905, p. 394.

VII. Reziproke Erscheinungen.

29. Empirische Gesetze.

Aus gewissen allgemeinen Prinzipien kann man schließen, daß den im vorhergehenden untersuchten pyroelektrischen und piezoelektrischen Erregungen gewisse andere Erscheinungen in reziproker Weise gegenüberstehen müssen.

Wenn sich ein Turmalin abkühlt, so wird er am antilogen Ende positiv, am analogen Ende negativ elektrisch; die Achsen der neu entstehenden molekularen Momente sind vom analogen Ende zum antilogen gerichtet. Bringt man umgekehrt den Turmalin in ein elektrisches Feld, dessen Kraftlinien vom analogen Ende zum antilogen laufen, so wird er sich erwärmen. Aus den Beobachtungen ergeben sich die folgenden Gesetze. Die Temperaturzunahme ist proportional mit der Feldstärke und mit der absoluten Temperatur; sie ist umgekehrt proportional der auf die Volumeinheit bezogenen spezifischen Wärme des Turmalins, endlich proportional mit der pyroelektrischen Konstanten des Turmalins, d. h. proportional dem durch eine Temperaturerhöhung von $1^0 \cdot C$ in der Volumeinheit erzeugten Momente[1]).

Dieser Umkehr der pyroelektrischen Wirkung entsprechen nun analoge Erscheinungen auf dem Gebiete der Piezoelektrizität. Wenn man auf eine Turmalinplatte, welche senkrecht zur Hauptachse geschnitten ist, einen Druck Z_z in der Richtung der Hauptachse ausübt, so entsteht auf der dem antilogen Ende entsprechenden Endfläche eine positive elektrische Ladung von der Dichte $\delta_{33} \cdot Z_z$. Belegt man die beiden Flächen der Platte mit Stanniol, und lädt man umgekehrt die dem antilogen Ende zugewandte Fläche positiv, während die gegenüberliegende zur Erde abgeleitet ist, so dehnt sich die Platte in der Richtung der z-Achse aus. Die Dilatation z_z ist gleich dem Produkte aus dem Modul δ_{33} und aus der im Inneren des Kristalls herrschenden elektrischen Feldstärke. Ganz analoge elektrische Dilatationen ergeben sich bei Quarz. Man schneide aus einem Quarze eine dünne Platte, deren Dicke in der Richtung der polaren x-Achse liegt, während die Längsrichtung übereinstimmt mit der Richtung der y-Achse. Die zur x-Achse senkrechten Flächen werden mit Stanniol belegt; die Platte dehnt sich in der Richtung der y-Achse aus, wenn die zur x-Achse senkrechten Flächen in geeigneter Weise mit entgegengesetzten Elektrizitäten geladen werden[2]). In derselben Weise lassen sich auch die in § 11 erwähnten Erscheinungen umkehren[3]).

30. Zur Theorie des thermoelektrischen Effektes.

Wir bestimmen den Zustand des Kristalls durch den Temperaturüberschuß Θ über die Temperatur der umgebenden Luft. Dabei soll im folgenden angenommen werden, daß Θ stets sehr klein bleibt im Vergleich mit der Lufttemperatur T. Als weitere Zustandsgrößen benutzen wir die Komponenten $\mathfrak{E}_1$, $\mathfrak{E}_2$, $\mathfrak{E}_3$ der im Inneren des Kristalls herrschenden elektrischen Kraft. Wir verstehen ferner unter γ die spezifische Wärme bezogen auf die Volumeinheit, unter p_1, p_2, p_3 die Komponenten des in der Volumeinheit vorhandenen elektrischen Momentes, unter S die Entropie der Volumeinheit. Als Ausgangspunkt für die Theorie dient ein thermodynamisches Potential, welches definiert ist durch die Differentialgleichung:

$$dF = -S d\Theta + p_1 d\mathfrak{E}_1 + p_2 d\mathfrak{E}_2 + p_3 d\mathfrak{E}_3 \quad . \tag{140}$$

---

[1]) R. Straubel, Gött. Nachr. 1902, p. 161. — Fr. Lange, Diss., Jena 1905.

[2]) P. und J. Curie, C. R. **93**. 1137. 1881; **95**. 914. 1882. — P. Curie, Oeuvres, p. 26, 30, 35.

[3]) Röntgen, Wied. Ann. **39**. 16. 1889. — Voigt, Lehrb. d. Kristallphys., p. 913, Leipzig 1910.

Daraus folgt:

$$\frac{\partial F}{\partial \Theta} = - S \qquad \frac{\partial F}{\partial \mathfrak{E}_1} = p_1 \qquad \frac{\partial F}{\partial \mathfrak{E}_2} = p_2 \qquad \frac{\partial F}{\partial \mathfrak{E}_3} = p_3 \quad . \tag{140'}$$

Das Potential F ist eine Funktion von Θ, $\mathfrak{E}_1$, $\mathfrak{E}_2$, $\mathfrak{E}_3$. Man kann diese Funktion entwickeln nach Potenzen der Veränderlichen. Die linearen Glieder würden in den Werten der Differentialquotienten konstante Therme ergeben. Diese kann man aber durch eine geeignete Definition des Anfangszustandes zu null machen. Das erste in Betracht kommende Glied der Entwickelung ist daher vom zweiten Grade. Wir setzen, indem wir die Glieder höherer Ordnung vernachlässigen[1]):

$$2 F = - \frac{\mathfrak{A} \gamma \Theta^2}{T} + 2 e_1 \Theta \mathfrak{E}_1 + 2 e_2 \Theta \mathfrak{E}_2 + 2 e_3 \Theta \mathfrak{E}_3 \quad . \tag{141}$$

Es ergibt sich daraus zunächst:

$$p_1 = e_1 \Theta \qquad p_2 = e_2 \Theta \qquad p_3 = e_3 \Theta \quad . \tag{142}$$

Ferner:

$$\frac{\partial F}{\partial \Theta} = - S = - \frac{\mathfrak{A} \gamma \Theta}{T} + e_1 \mathfrak{E}_1 + e_2 \mathfrak{E}_2 + e_3 \mathfrak{E}_3 \quad . \tag{143}$$

Für $\Theta = 0$ und $\mathfrak{E}_1 = \mathfrak{E}_2 = \mathfrak{E}_3 = 0$ wird auch $S = 0$.

Es wird also die Entropie des Kristalls gleich null gesetzt, wenn er sich im natürlichen Zustand befindet, d. h. wenn er die Temperatur der Umgebung besitzt, und sich nicht in einem elektrischen Felde befindet. Wird nun der Kristall ohne Wärmezufuhr oder -abfuhr, also in adiabatischer Weise in ein elektrisches Feld gebracht, so bleibt die Entropie gleich null, und es gilt dann die Gleichung:

$$- \frac{\mathfrak{A} \gamma \Theta}{T} + e_1 \mathfrak{E}_1 + e_2 \mathfrak{E}_2 + e_3 \mathfrak{E}_3 = 0 \quad .$$

Setzen wir die Komponenten $\mathfrak{E}_2$ und $\mathfrak{E}_3 = 0$, so ergibt sich:

$$\Theta = \frac{e_1 \mathfrak{E}_1 T}{\mathfrak{A} \gamma} \tag{144}$$

in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Beobachtung.

31. Die elektrischen Deformationen.

Wir gehen aus von einem Potentiale F', welches definiert ist durch die Differentialgleichung:

$$\left.\begin{aligned} d F' = & - (x_x d X_x + y_y d Y_y + z_z d Z_z + y_z d Y_z + z_x d Z_x + x_y d X_y) \\ & - (p_1 d \mathfrak{E}_1 + p_2 d \mathfrak{E}_2 + p_3 d \mathfrak{E}_3) \quad . \end{aligned}\right\} \tag{145}$$

Daraus ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial F'}{\partial X_x} &= - x_x \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \\ \frac{\partial F'}{\partial Y_z} &= - y_z \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \\ \frac{\partial F'}{\partial \mathfrak{E}_1} &= - p_1 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \end{aligned}\right\} \tag{146}$$

---

[1]) RIECKE, Ann. d. Phys. u. Chem. **49**. 430. 1893.

F' ist eine Funktion von $X_x, Y_y, Z_z, Y_z, Z_x, X_y$ und $\mathfrak{E}_1, \mathfrak{E}_2, \mathfrak{E}_3$. Beschränken wir uns in der Reihenentwickelung des Potentials auf die ersten Glieder, welche die beiden Reihen von veränderlichen nebeneinander enthalten, so können wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} F' = & (\delta_{11} X_x + \delta_{12} Y_y + \delta_{13} Z_z + \delta_{14} Y_z + \delta_{15} Z_x + \delta_{16} X_y)\mathfrak{E}_1 \\ & + (\delta_{21} X_x + \delta_{22} Y_y + \delta_{23} Z_z + \delta_{24} Y_z + \delta_{25} Z_x + \delta_{26} X_y)\mathfrak{E}_2 \\ & + (\delta_{31} X_x + \delta_{32} Y_y + \delta_{33} Z_z + \delta_{34} Y_z + \delta_{35} Z_x + \delta_{36} X_y)\mathfrak{E}_3 \end{aligned}\right\} \quad (147)$$

Somit:

$$\frac{\partial F'}{\partial \mathfrak{E}_1} = -p_1 \qquad \frac{\partial F'}{\partial \mathfrak{E}_2} = -p_2 \qquad \frac{\partial F'}{\partial \mathfrak{E}_3} = -p_3 \; ; \quad (148)$$

die Werte von p_1, p_2, p_3 stimmen, wie man leicht sieht, mit den früheren Ansätzen überein. Es wird ferner:

$$\frac{\partial F'}{\partial X_x} = -x_x = \delta_{11}\mathfrak{E}_1 \quad \dots\dots\dots \quad (149)$$

Diese Gleichungen bestimmen die im elektrischen Felde auftretenden Dilatationen in Übereinstimmung mit den empirisch gefundenen Sätzen.

Eine geometrische Darstellung des durch Gleichung (147) bestimmten Potentials ist von VOIGT[1]) gegeben worden mit Hilfe einer Fläche dritten Grades, einer sog. Trivektorfläche, einer Fläche zweiten Grades, Tensorfläche, und einer Ebene bzw. eines Vektors. Die allgemeine Möglichkeit einer solchen Darstellung ergibt sich aus der folgenden Überlegung. Der Ausdruck für das Potential enthält 18 verschiedene Konstanten. Eine homogene Funktion dritten Grades enthält 10, eine homogene Funktion zweiten Grades 6, eine solche ersten Grades 3 Konstanten. Will man also das Potential mit Hilfe der genannten Flächen darstellen, so können die in den Flächengleichungen auftretenden Konstanten noch einer Bedingungsgleichung genügen. Bei VOIGT besteht diese darin, daß die Koeffizienten von x^2, y^2, z^2 in der Funktion zweiten Grades sich zu null ergänzen. Eine ausführlichere Darstellung würde nur möglich sein auf Grund der allgemeinen Theorie der gerichteten Größen[2]). Diese aber liegt außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit, und sie besitzt mehr mathematisches als physikalisches Interesse.

VIII. Bedeutung der Molekulartheorie auf anderen Gebieten der Physik.

32. Beziehungen zur Elastizität.

Wir haben durch die vorhergehenden Untersuchungen die Anschauung zu begründen versucht, daß die Moleküle der Kristalle umgeben seien von elektrischen Polsystemen, deren spezielle Anordnung den Symmetrieverhältnissen des Kristalls entspricht. Wenn diese Vorstellung richtig ist, so muß sie auch für andere physikalische Erscheinungen der Kristalle die theoretische Grundlage bilden. Man wird dabei in erster Linie an die Erscheinungen der Elastizität denken. Diejenigen Relationen, welche sich aus der Annahme einer nach allen Richtungen gleichen Wirkung der Moleküle ergeben können, wie der Verfasser zuerst in einer Abhandlung vom Jahre 1887 bemerkt hatte[3]), bei pyroelektrischen

[1]) VOIGT, Lehrb. d. Kristallphys., p. 820, Leipzig 1910.
[2]) VOIGT, Lehrb. d. Kristallphys., p. 122, Leipzig 1910.
[3]) RIECKE, Gött. Nachr. 1887, p. 151.



Kristallen nicht erfüllt sein. Aus Beobachtungen von VOIGT ergeben sich für die elastischen Konstanten einiger Kristalle die folgenden Werte:

Steinsalz	$b = 1{,}31 \cdot 10^6$	$e = 1{,}29 \cdot 10^6$	
Flußspat	$b = 6{,}57 \cdot 10^6$	$e = 5{,}59 \cdot 10^6$	
Beryll	$c_{13} = 6{,}74 \cdot 10^6$	$c_{44} = 6{,}66 \cdot 10^6$	$c_{11} = 2{,}8 \cdot c_{12}$
Bergkristall . . .	$c_{13} = 1{,}348 \cdot 10^6$	$c_{44} = 5{,}823 \cdot 10^6$	$c_{11} = 1{,}22 \cdot c_{12}$

Bei Abwesenheit polarer Wirkungen müssen die Beziehungen erfüllt sein:

$$b = e$$

$$c_{13} = c_{44} \quad \text{und} \quad c_{11} = 3\,c_{12} \quad .$$

Bei Steinsalz sind hiernach polare Kräfte nicht vorhanden, bei Beryll sind dieselben relativ schwach, bei Flußspat und Bergkristall stark. Wenn nun auch die wenigen vorliegenden Tatsachen einen allgemeinen Schluß nicht gestatten, so verdient es doch bemerkt zu werden, daß in Übereinstimmung hiermit bei Steinsalz eine pyroelektrische Erregung nicht beobachtet ist, während sie bei Beryll schwach, bei Flußspat und Bergkristall verhältnismäßig stark ist.

33. Zur Theorie der Kristallisation.

Nach einer ziemlich allgemein angenommenen Vorstellung beruht das Wachstum eines Kristalls darauf, daß ein vorhandener Kern auf die Moleküle der kristallisierenden Substanz zugleich anziehende und richtende Kräfte ausübt. Schon die Bildung der Kerne selbst würde dann auf das Spiel solcher Kräfte zurückzuführen sein.

Mit der Aufstellung dieser allgemeinen Vorstellung ist indes für die Erkenntnis der Kristallisationsprozesse noch wenig gewonnen; zu einem Leitfaden, der möglicherweise zu nützlichen Gesichtspunkten für die weitere Forschung führt, kann man die Vorstellung nur entwickeln, wenn man sie in exakter Weise formuliert und durchführt. Richtende und anziehende Kräfte zwischen den Molekülen eines Kristalls ergeben sich nun in einfachster Weise aus der Vorstellung von elektrischen Polsystemen, welche mit den Molekülen verbunden sind. Von diesem Gesichtspunkte aus hat der Verfasser[1]) das trigonale Polsystem genauer untersucht, bei dem sechs abwechselnd positive und negative Pole in den Ecken eines regulären Sechseckes verteilt sind. Ein aus solchen Polsystemen aufgebautes Raumgitter entspricht den Symmetrieverhältnissen der sphenoidisch-hemiedrischen Gruppe des hexagonalen Systems, bis zu einem gewissen Grade auch den Symmetrieverhältnissen des Quarzes. Von besonderem Interesse ist die Untersuchung der Stabilitätsverhältnisse einer Platte, welche aus zwei parallelen Molekülschichten aufgebaut ist. Bei einer unendlich ausgedehnten Platte sind die Moleküle bei Parallelstellung der Polsysteme im Gleichgewicht. Wird die Platte durch zwei zu ihr senkrechte Ebenen begrenzt, die sich unter einem Winkel von 120^0 schneiden, so zeigt sich, daß die in der Ecke liegenden Moleküle Drehungen erleiden; die Richtung der Normalen der Sechsecke schließt einen Winkel von etwa $^1/_2{}^0$ mit der Normalen der Platte ein. Es ist ferner beachtenswert, daß die Annahme elektrischer mit den Molekülen verbundener Polsysteme auch zu Abweichungen vom Gravitationsgesetze führt, welche allerdings kaum der Beobachtung zugänglich sein dürften.

[1]) RIECKE, Ann. d. Phys. u. Chem. 3. 545. 1900.



Galvanische Elemente.

Von M. Trautz

(Die Literatur ist bis Ende 1914 berücksichtigt.)

I. Allgemeines und Historisches.

§ 1. **Elektrische Energie** läßt sich gewinnen aus Wärme durch Benützung der Thermokräfte, aus chemischer Energie durch die Primär- und Sekundärelemente, aus mechanischer durch Reibungsmaschinen oder Induktionsapparate.

Die letztgenannte Methode leistet am meisten und wird deshalb zurzeit zur Gewinnung größerer Mengen von elektrischer Energie fast ausschließlich benützt. Fast immer in der Form, die durch das Siemenssche dynamoelektrische Prinzip gegeben ist, in der Dynamomaschine. Man entnimmt ihr entweder unmittelbar den Strom zur Verwendung oder man speichert seine Energie auf. Dies geschieht, indem man den Strom in solchen Apparaten chemische Arbeit leisten läßt, die bei Unterbrechung des Stromes diese Arbeit nicht (genauer äußerst langsam) an die Umgebung verlieren, sondern in solcher Form aufbewahren, daß sie durch einfache Verbindung der früheren Zuleitstellen des Stromes mit Stromverbrauchern die aufgespeicherte chemische Energie sehr vollständig wieder in elektrische zurückverwandeln. Diese Apparate stellen eine besondere Form der Primärelemente dar. Sie heißen Akkumulatoren, Sammler oder Sekundärelemente. Die letztere Bezeichnung stammt daher, daß sie vor dem Einleiten von Strom in sie zu einer Entnahme von Strom nicht geeignet sind. Dynamomaschinen und Akkumulatorenbatterien ergänzen einander somit. (Über Akkumulatoren siehe Bd. II.)

Vor der Erfindung der Dynamomaschine wurde elektrische Energie, soweit sie nicht Reibungsmaschinen entnommen wurde, größtenteils aus chemischer Energie gewonnen. Dies geschah in den Primärelementen, die ohne vorherigen Stromdurchgang schon auf Grund ihres Aufbaues Stoffe enthielten, die chemisch aufeinander einwirkten und die dabei freiwerdende Energie ganz oder teilweise in Gestalt elektrischer Arbeit gewinnen ließen. Haben auch jetzt die Primärelemente oder galvanischen Elemente als Quellen größerer Mengen elektrischer Energie ihre technische Rolle ausgespielt, so haben sie doch in mancher Hinsicht ihre Stellung bewahrt, in anderer sind sie sogar zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel wissenschaftlicher Forschung geworden.

Nach dem Gesagten kommt vielen von ihnen historisches Interesse zu.

Zweitens benutzt man sie zur Aushilfe, wenn andere Elektrizitätsquellen fehlen oder ihre Benützung aus anderen Gründen nicht wünschenswert erscheint. Übrigens stellen sie für manche technischen Zwecke noch heute die bequemsten Stromquellen dar, so vor allem für häufig, aber jeweils nur kurze Zeit in Anspruch genommene schwache Ströme, wie etwa bei Klingeln oder Telegraphen oder Taschenlampen. Manchmal sind sie auch gerade wegen der Kleinheit der Ströme zu einem wissenschaftlichen Zweck als Stromquellen besonders geschätzt.

Wichtiger ist ihre dritte Rolle. Sie kommt allerdings nur besonderen Typen zu. Es gibt galvanische Elemente, deren elektrische Eigenschaften so leicht und sehr genau reproduzierbar sind, daß sie zur Definition von elektrischen Maßeinheiten sich eignen und als Normen eingeführt sind. Sie heißen Normalelemente. Sie sind für Wissenschaft und Technik gleich unentbehrlich.

Am wichtigsten aber ist es, daß die galvanischen Elemente das geeignetste Objekt darstellen zur Erforschung der Umwandlung der chemischen und elektrischen Energie ineinander. Da die viel benutzten Akkumulatoren in ihrer Wirkungsweise auf diesen Umwandlungen fußen, so ist die Erkenntnis der Umwandlungsgesetze unbedingt erforderlich, um danach ihre Auswahl und Verwendung am lohnendsten zu gestalten. Das ist ein unmittelbarer technischer Nutzen dieser Forschungen. Weit größer und noch lange nicht auch nur annähernd ausgebeutet dürfte der mittelbare Nutzen sein, den der Einblick gewährt, den uns die galvanischen Elemente haben tun lassen in den gesetzmäßigen und verhältnismäßig einfachen Zusammenhang zwischen der chemischen Affinität der verschiedensten Stoffe und den elektrischen Arbeiten, die sich dabei gewinnen lassen.

Während diese letztgenannten Gesichtspunkte erst in dem Abschnitt über die Theorie der galvanischen Elemente ins Auge gefaßt werden sollen, wird im vorliegenden nur die Rolle als Stromquelle — sei es als solche, sei es zu Maßzwecken— berücksichtigt werden.

§ 2. **Berührungselektrizität.** Die Wirkungsweise der galvanischen Elemente hat man sich früher so gedacht, als ob durch die einfache Berührung verschiedener Körper eine Scheidung der beiden Elektrizitäten einträte, die dann zur Stromlieferung führe, ohne daß andere Vorgänge erforderlich wären. Und man unterschied so die Berührungselektrizität oder Kontaktelektrizität von der durch Stoß, Reibung oder Temperaturdifferenzen erzeugten. Später hat man dem Energieprinzip zufolge die Bedeutung des Namens geändert. Denn die gelieferte Energie muß aus der Energie der galvanischen Elemente stammen. Diese aber kommt nur zu winzigem Teil aus der Berührung selbst, die nur unbedeutende Änderungen der Oberflächenenergieen mit sich führt. Da die Stromenergiemengen viel größer sind, so muß also die Berührung andere Folgen nach sich ziehen, die ihrerseits erst die größte Energiequelle darstellen. Der Name Berührungselektrizität ist beibehalten worden.

§ 3. **Der Volta-Effekt.**[1]) Bespannt man eine mit isolierendem Stiel versehene Platte eines Isolators mit Seide und drückt darauf eine entsprechend geformte Glasplatte, die gleichfalls von einem isolierenden Stiel getragen wird, so erweisen sich beide Platten als geladen, wenn man sie wieder trennt. Das läßt sich nachweisen, wenn man zwischen die getrennten Platten eine isoliert aufgehängte Metallnadel bringt, der man eine positive oder negative Ladung mitgeteilt hat. Im ersteren Fall schlägt sie nach der Seide hin aus. Die Seide ladet sich also bei diesem Versuch negativ, das Glas positiv. Ersetzt man die Seide durch eine Harz- oder Ebonitplatte, so wird diese negativ, die Seide aber positiv. Die Effekte lassen sich ähnlich auch mit anderen festen Isolatorpaaren erzielen, sind aber immer schwach. So läßt sich Bernstein, Siegellack, Wolle, Fell verwenden.

Auch die Berührung von Flüssigkeiten untereinander liefert elektrische Effekte. Nobili[2]) und später Fechner[3]) haben sich damit befaßt. Ein Beispiel dafür ist folgendes. Zwei ganz gleiche Platinbleche geben am Galvanometer keinen Ausschlag, wenn sie in zwei durch Heber untereinander verbundene Becher mit der gleichen Salzlösung tauchen. Setzt man anstatt des Hebers dazwischen zwei Becher ein, von denen der eine Salpetersäure, der andere Kalilauge enthält und die mit den ersten Bechern durch Heber mit Salzwasser, miteinander aber durch Heber mit Kalilauge oder Salpetersäure verbunden sind, so gibt das einen Strom. Man kann auch andere Säuren und Basen nehmen, aber der Erfolg ist dann meist geringer. Überhaupt sind die Versuche nicht einfach. Denn die Vermischung der

[1]) A. Volta. Gren, N. Journ. **2**. 144. 1795.
[2]) L. Nobili, Ann. chim. phys. (2) **38**. 239. 1828.
[3]) G. Th. Fechner, Pogg. Ann. **48**. 1. 225. 1839.

Flüssigkeiten durch Diffusion und Konvektion, die Wärmewirkungen an der Neutralisationsstelle, alles dies wirkt zusammen und beeinträchtigt die Reproduzierbarkeit und einfache Deutung der Ergebnisse. Die Analogie der Effekte mit denen der festen Isolatoren erscheint sehr äußerlich.

Den letzteren viel ähnlicher, dabei weit stärker sind die Kontakteffekte zwischen festen Isolatoren und festen Leitern. Das klassische Beispiel dafür stellt die Kombination Glas-Zinkamalgam dar, die bei der alten Reibungselektrisiermaschine benutzt wird und deren Wirkung bekanntlich durch die dabei mit auftretende Reibung nur beeinträchtigt wird.

Hierher gehört auch ein Teil jener elektrischen Erscheinungen, die man an Metallgefäßen beobachtet hat, worin Lösungen oder Schmelzen zur Kristallisation abgekühlt worden waren.[1]) Die Elektrizitätsentwicklung bei Gasentbindung aus Flüssigkeiten oder bei chemischen Reaktionen (Wright u. a.) ist anscheinend noch nie mit Sicherheit als etwas vom Lenardeffekt grundsätzlich verschiedenes nachgewiesen worden.

Besteht der Isolator aus einem Gas, so ist es nicht leicht, eine einwandfreie experimentelle Anordnung zu treffen. Ist der Leiter dabei ein Metall, so kann man verfahren wie Grove[2]) und Buff[3]). In zwei von den Hälsen einer mit verdünnter Schwefelsäure beschickten dreihalsigen Wulffschen Flasche hängen, in die Säure tauchend und mit ihr gefüllt, zwei oben geschlossene Röhren. In jede von ihnen ist ein Platindraht eingeschmolzen, der unten ein platiniertes Platinblech trägt. Durch den dritten Hals kann man jetzt Wasserstoff in die eine Röhre treten lassen, Sauerstoff in die andere. Dann zeigt das Galvanometer, wenn man es mit den beiden Drähten verbindet, am Blech im Wasserstoff eine positive, an dem im Sauerstoff eine negative Ladung an. Aber die Wirkung wird vorwiegend durch den Wasserstoff bestimmt, denn sie bleibt, dann allerdings nur für kurze Zeit, bestehen, wenn man ohne Sauerstoff arbeitet. Anstatt des Wasserstoffs kann man auch Chlor oder Bromdampf oder Ozon und statt Platin fast alle anderen Metalle[4]) verwenden. Die Vorgänge, die sich in solchen Apparaten übereinanderlagern, sind recht zahlreich und verwickelt und ihre Deutung führt nicht notwendig auf den Schluß, daß die Gase selbst in Berührung mit den Metallen Elektrizität erregen. Deshalb ist die von Schulze-Berge[5]) angegebene Anordnung vorzuziehen. Er maß mit dem Elektrometer die Elektrizitätsmenge, die zugeführt werden mußte, um die Ladungsdifferenz zweier Metallplatten auszugleichen, die sich bei ungleicher Gasbeladung der Platten einstellte. Bekanntlich sitzt auf jeder Metallplatte eine Adsorptionsschicht von Gasen und man kann ihr durch wiederholtes Erhitzen, Auspumpen und Reinigen die anfänglich adsorbierten Gase mit immerhin beträchtlicher Mühe einigermaßen entziehen und dann durch Zulassen eines bestimmten Gases dieses adsorbieren lassen. Die Menge des adsorbierten hängt ab vom Druck des umgebenden Gases, und auf diese Weise hat Schulze-Berge die Adsorptionsschicht variiert. Die Platten standen einander als Kondensator gegenüber und bestanden aus verschiedenen Metallen. Wegpumpen des Gases machte die betroffene Platte positiv gegen die andere. Verglich man mit Luft beladene mit Platten, die andere Gase trugen, so lud sich Gold, Platin und Messing in Ozon negativ, während in Wasserstoff auf dem Platin eine starke positive, auf dem Gold nur eine sehr schwache ebensolche,

---

[1]) M. Trautz, Bericht über die Triboluminescenz. Jon. II. 77—128. 1910. Hier die ganze hierher gehörige Literatur. In der Technik hat man seither mehrfach Aufladung von Kristallisierbottichen beobachtet.

[2]) W. R. Grove, Phil. Mag. (3) **14.** 129. 1839 (auch Pogg. Ann. **47**) und (3) **21.** 417. 1842 (auch Pogg. Ann. **58**); Phil. Trans. Roy. Soc. 1843 und 1845 (auch Pogg. Ann. Erg.-Bd. **2**).

[3]) H. Buff, Lieb. Ann. **41.** 1842.

[4]) J. A. Kendall, Chem. News. **49.** 49. 1883.

[5]) Schulze-Berge, Über die Elektrizitätserregung beim Kontakt von Metallen und Gasen. Inaug.-Diss. Berlin 1880.

auf dem Messing keine bestimmte Ladung entstand. Man muß bedenken, daß Ozon die Metalle angreift, Wasserstoff mindestens ins Platin schnell hineinwandert und ferner, daß durch das Wegpumpen adsorbierten Gases ein Ausströmen aus den Metallporen stattfindet und somit vielleicht dem Lenardeffekt ähnliches begünstigt wird.

Hinsichtlich der Beobachtungen von Haber und Just[1]) wird man sich der Auffassung Lenards[2]) anschließen, daß nämlich das Entweichen negativer Elektronen aus Metallen, das ihre Reaktion mit aggressiven Gasen unter Umständen begleitet, eine Nebenwirkung dieser Reaktionen ist. Verf. hat ebenfalls von Anfang an die Ansicht vertreten, daß das Phänomen nicht die Ursache, d. h. nicht ein Zwischenstadium der Reaktionen bildet.

Nicht nur Isolatoren untereinander oder mit Leitern in Berührung gebracht, werden elektrisch, sondern auch Leiter in Berührung mit anderen Leitern. Am nächsten kommt den bisherigen Fällen die Berührung eines Metalles mit einem schlechten Leiter, z. B. einer nichtmetallischen leitenden Flüssigkeit. Es läßt sich hier die Anordnung kaum so treffen wie bei der Seide und der Glasplatte, denn einmal ist die feste Scheibe schwer von der Flüssigkeit zu trennen und zweitens ist die Deutung des Versuches infolge der Undefiniertheit und anderer Faktoren unsicher und schwierig. Die Versuche, die man im Anfang der Erforschung der Elektrizität über diese Effekte anstellte, sind größtenteils gar nicht zu brauchen. Zudem liegt die Sache hier ähnlich wie bei den Versuchen von Grove und Buff. Es wird bei verschiedenen Teilprozessen des ganzen Versuches Elektrizität gebildet, und es ist oft unmöglich, zu sagen, welcher die Hauptquelle darstellt. Somit ist die Messung der Berührungselektrizität zwischen Metallen und leitenden Flüssigkeiten verwickelt und die Ergebnisse und Schlüsse daraus oft unsicher. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Isolatoren allein braucht man leitende Flüssigkeiten mit den zu prüfenden Metallen nur an sehr kleinen Stellen in Berührung zu bringen, da sich die Ladungen von selbst über die Flächen der Leiter ausbreiten. So genügt es, wenn man die Platte des Elektroskops aus dem Metall fertigt und von ihm aus einen Draht aus dem gleichen Metall zu der Flüssigkeit führt und einen zweiten Draht, wiederum aus demselben Metall, von dem Gefäß mit der Flüssigkeit zur Erde. Dabei werden fast alle Metalle negativ gegen die Flüssigkeiten, außer in ganz starken Säuren. Bedenkt man, daß leitende Flüssigkeiten nichtmetallischer Natur alle mit Wasser mischbar sind oder wenigstens Wasser in merklicher Menge zu lösen vermögen, so läßt dies weitere Schlüsse zu. Übrigens kann man die experimentelle Anordnung auch anders treffen, z. B. so, daß man auf die Metallplatte des Elektroskops eine oben mit der betreffenden Flüssigkeit benetzte Isolatorscheibe, etwa eine Glasscheibe auflegt und dann mit einem Draht aus dem Material der Metallplatte vorübergehend die Flüssigkeit berührt. Die Flüssigkeit kann z. B. in Filtrierpapier aufgesaugt sein, wenn sie die Platte nicht benetzt, was doch meist der Fall sein wird.

Während bekanntlich die Berührungselektrizität zwischen Bernstein und Wolle schon im Altertum bekannt war, überhaupt die zwischen Isolatoren zu den längst beobachteten Erscheinungen gehört, so war man sich doch darüber nicht klar, daß es sich beim „Reiben" nur um die Vergrößerung eines einfachen Berührungseffektes handelte. Daß man aber ganz analoge Effekte bekommt, wenn man Metalle miteinander in Berührung bringt, das haben erst die Versuche von Galvani und Volta gezeigt. Insbesondere hat Volta durch Benutzung eines Elektroskops seine Ergebnisse von physiologischen Neben-

[1]) F. Haber und G. Just, Ann. d. Phys. 36. 308. 1911.
[2]) P. Lenard, Heid. Akad. d. W. Math. Nat. Kl. Abt. A. 1914. Nr. 17; siehe auch Lenard und Ramsauer, ebenda 1911. A. 24. 8.

erscheinungen gelöst und annähernd meßbar gemacht. Die Berührungselektrizität verschiedener Metalle, den sogenannten Voltaeffekt, kann man in ähnlicher Weise erhalten, wie es bei dem Experiment mit Seide–Glas beschrieben wurde oder mit Glas–Zinkamalgam. Aber man darf die Platten nicht einfach in die Nähe der elektrischen Nadel bringen, denn dies Instrument ist zu wenig empfindlich. Die Effekte zwischen den in Berührung gebrachten und dann getrennten Metallplatten sind also kleiner als die genannten zwischen Metall und Isolator. Vielmehr verbindet man jede der beiden Platten durch einen Draht mit einem der beiden Feldkörper eines Elektroskops, während der Testkörper mit einer Hochspannungsbatterie verbunden ist. Sind die Platten nun zuerst aufeinandergelegt und Ladungen von dem Paar entfernt, so treten solche auf, sobald man die Platten voneinander trennt. Das Zink wird positiv, das Kupfer negativ. Übrigens kann man auch diesen Effekt mit der elektrischen Nadel nachweisen, aber man muß dazu die Metalle in anderer Form anwenden. Am besten in Form eines Hufeisens, dessen einer Schenkel aus dem einen, dessen anderer, mit dem ersten verlötet, aus dem anderen Metall besteht und dessen Öffnung nur einen schmalen Spalt bildet.[1]) Bringt man den Spalt parallel der Nadelrichtung über sie, so schlägt sie aus. Dieser Versuch zeigt zugleich, daß ähnlich wie bei den oben beschriebenen Versuchen mit den Systemen Flüssigkeit–Metall und Gas–Metall oder Flüssigkeit–Flüssigkeit eine Trennung der beiden verschiedenen Körper nach der Berührung nicht nötig ist, um die Berührungselektrizität nachweisen zu können, daß also wirklich die Berührung allein schon zur Entstehung der beiden verschiedenen Ladungen Anlaß gibt. VOLTA hat dies anders nachgewiesen, aber seine Versuchsanordnung versagt öfters. Er nahm in die Hand eine Zinkstange, woran eine Kupferstange leitend befestigt war, und bildete somit die Erdung der Stange. Dann berührte er mit dem Kupferende die Kupferplatte eines Kondensatorelektroskops, nahm darauf die Zinkplatte vom Elektroskop ab und fand es dann negativ geladen. Besser berührt man mit einer an isolierendem Stiel sitzenden Kupferplatte den Rand der Kupferplatte dieses Elektroskops und zugleich mit einer entsprechenden Zinkplatte den Rand der Zinkplatte des Elektroskops, bringt dann die gestielten Platten an einer Stelle untereinander zur Berührung und trennt sie wieder. Wiederholt man dies oft genug und nimmt dann die obere Kondensatorplatte ab, so schlägt das Instrument aus, wie PÉCLET[2]) fand, zuerst proportional der Zahl der Berührungen, später langsamer. Doch hängt diese letztere Beobachtung offenbar nur vom Instrument ab. Übrigens genügt es, wenn man die Platten des Elektroskops selbst zum Versuch dienen läßt und ihre nicht gefirnißten Rückseiten durch einen Draht vorübergehend leitend verbindet. Das ersetzt hier die Berührung, was leicht verständlich ist, da sich die Ladung auf die Oberfläche des Leiters von selbst verteilt.

Diese letzte Bemerkung gibt zugleich Auskunft über eine typische Verschiedenheit im Verhalten von Leitern und Nichtleitern bei solchen Versuchen. Bei den letzteren werden die elektrischen Effekte durch Druckerhöhung, Vergrößerung der berührenden Oberflächen oder durch längere Dauer der Berührung größer. Die Beschaffenheit der Oberflächen aber wirkt sehr mit bei Leitern und bei Isolatoren. Frisch gereinigte oder abgeschmirgelte oder entgaste Platten, vor allem von Unedelmetallen, geben andere Resultate als länger benutzte, ungereinigte oder gasbeladene. Damit hängt auch die Beobachtung von W. THOMSON[3]) zusammen, daß Zinkfeile durch einen Zinktrichter hindurch abfließend den Trichter negativ, sich selbst aber positiv ladet. Nimmt man kompakte Metalle möglichst gleicher Oberflächenbeschaffenheit, so erhält man

[1]) W. THOMSON, Proc. Manch. Soc. 2. 176. 1862.
[2]) J. E. C. PÉCLET, Ann. Chim. phys. (3) 2. 233. 1841.
[3]) W. THOMSON, Proc. Roy. Soc. 16. 67. 1867; Phil. Mag. (4) 34. 391.



unabhängig von Druck, Dauer und Größe der Berührungsfläche recht annähernd gleich starke Effekte, wenn man mit demselben Metallpaar den Versuch wiederholt. Schließlich hängt die Größe der erzeugten Ladungen noch davon ab, ob schon große Ladungen auf den Platten sich befinden, und endlich noch von unkontrollierbaren Zufälligkeiten.

§ 4. **Allgemeine Gesetzmäßigkeiten beim Volta-Effekt.** Trotz der geschilderten Schwierigkeiten, eindeutig reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, ist dies doch möglich und zwar am ehesten bei der Berührung verschiedener Metalle. Sie sollen im weiteren zunächst ausschließlich betrachtet werden. Man findet hier, daß der Effekt bei ausreichender Dauer der Berührung einem Maximum zustrebt, das im allgemeinen sehr schnell erreicht und für ein gegebenes Metallpaar immer das gleiche ist. Dieses bezeichnet man als die elektrische Differenz. Nun stellt sich bei der Berührung ein stationärer Zustand her, so daß also das Potential auf jedem der beiden Leiter einzeln überall das gleiche, zwischen beiden Leitern aber verschieden ist. In der dünnen Schicht zwischen ihnen muß das Potential mithin zwar stetig, aber doch sehr steil sich ändern, so daß man praktisch eine Unstetigkeit findet und auch von einer Unstetigkeit redet. Diesen Potentialfall nennt man die Potentialdifferenz, welcher Name meist anstatt des Ausdruckes elektrische Differenz benutzt wird.

Wichtig ist nun zweitens, daß das genannte Maximum sich als unabhängig erweist nicht nur, wie schon mitgeteilt, von der Größe der beiden Körper (nicht zu verwechseln mit der Größe der Berührungsfläche), sondern auch davon, ob die Körper schon beide auf ein gewisses, beiderseits gleiches positives oder negatives Potential geladen sind oder nicht. Bringt man also auf eine Platte, die mit der anderen in Berührung steht, eine weitere Ladung, so bleibt die Differenz der Ladungen auf beiden Platten, die von der Berührung stammt, die gleiche. Ist die eine Platte geerdet, so ladet sich die andere bei der Berührung auf dasjenige absolute Potential, das der Potentialdifferenz numerisch gleich ist. Die Potentialdifferenz zwischen zwei sich berührenden Metallen ist also eine Stoffkonstante, oder richtiger, da es auch auf die Beschaffenheit der beiden Stoffe in physikalischer Hinsicht einigermaßen ankommt, auf ihre mechanische Vorbearbeitung etwa, eine Materialkonstante, abhängig vom Material beider Metalle.

Ein Teil der angeführten Versuche hat sich nun mit der Messung nicht derjenigen elektrischen Differenzen befaßt, die zwischen zwei Metallen während der Berührung bestehen, sondern mit solchen, wie sie durch die Trennung der Metalle nach der Berührung erhalten werden. Diese Differenzen sind nicht gleich. Es fragt sich, wie sie aufeinander zu reduzieren sind. Nach den Prinzipien der Elektrostatik (siehe dort) wird die elektrische Differenz zwischen zwei Ladungen durch Vergrößerung der Entfernung der Ladungen voneinander vergrößert proportional eben dieser Vergrößerung. Denken wir etwa an den Versuch mit dem Kondensatorelektroskop, bei dem die gefirnißten Platten zuerst aneinander lagen und vorübergehend durch einen ihren leitenden Rückseiten angelegten Draht verbunden wurden. Nach dem Entfernen des Drahtes wird zwischen den beiden Scheiben die gleiche elektrische Differenz herrschen wie während der Berührung. Der Plattenabstand mag 0,5 mm betragen. Zieht man jetzt die Platten auf den Abstand 5 cm auseinander, so steigt die Differenz aufs hundertfache und ist damit viel leichter nachzuweisen. Mißt man diesen Betrag und dividiert ihn dann durch 100, so erhält man dadurch die Materialkonstante, die wir vorhin die Berührungspotentialdifferenz nannten. Doch gilt das natürlich nur für Platten, deren Fläche sehr groß ist im Verhältnis zu den Abständen.

Man kann also sagen: Die Kontaktpotentialdifferenz zwischen zwei verschiedenen Metallen ist eine Konstante.

§ 5. **Deutung des Volta-Effekts.** Man kann jetzt die Frage aufwerfen, woher die Kontaktpotentialdifferenz kommt. Genauer genommen ist diese Fragestellung inhaltlos, aber meist trifft man sie in dieser Form an. Man meint jedoch meist recht verschiedenes damit. Am vernünftigsten ist es wohl, den Sinn der Frage so zu erklären: Wirkungen, die zwischen zwei oder mehreren verschiedenen Systemen (hier den beiden Metallen) auftreten, am einzelnen System jedoch nicht, wünschen wir gefühlsmäßig aufzulösen in eine Übereinanderlagerung von Wirkungen, die je nur einem der Systeme angehören. Denn diese Zerlegung hat sich bisher in zahllosen Fällen als die einzig fruchtbare Ordnung der Tatsachen erwiesen. Sie führt zur dynamischen Auffassung all der zahlreichen Endzustände (Gleichgewichte) in der Natur. Die Zerlegung kann rein rechnerisch erfolgen, wird aber meist noch durch fruchtbare Bilder veranschaulicht. Das Bild ist in unserem Fall das der Kräfte. Man schreibt den beiden Metallen verschieden starke Kräfte[1]) zu, die die beiden verschiedenen Elektrizitätsarten anzuziehen streben. Da sich die Effekte als Materialkonstante erwiesen haben, so müssen die Kräfte schon in den Molekülen lokalisiert sein. Man bezeichnet sie also als eingeprägte Kräfte. Im übrigen nimmt man nichts Näheres an über ihre Natur, weiß auch nichts weiter darüber. Im Sinne des experimentellen Befundes schreibt man so dem Zink eine stärkere Anziehungskraft auf die positive, dem Kupfer eine stärkere Anziehungskraft auf die negative Elektrizität zu. Beide Metalle ziehen also beide Elektrizitäten an, aber mit verschieden starken Kräften. Bringt man sie in Berührung, so strömt negative Elektrizität im Überschuß in das Kupfer, positive ins Zink. Nun ziehen sich diese beiden Ladungen an und häufen sich entsprechend auf der Berührungsfläche an, bis die Anziehung der beiden Schichten, die zusammen die elektrische Doppelschicht bilden, den eingeprägten Kräften der Moleküle das Gleichgewicht halten. Dieser Zustand stellt sich sehr schnell her. Dann ist das Maximum erreicht, von dem oben die Rede war, die Kontaktpotentialdifferenz.

Betrachtet man zwei Leiter, so verbreitet sich die Ladung auf jedem, bis das Potential überall gleich ist auf jedem. Sind es zwei Scheiben, die aufeinander liegen, so wird man auf jeder zwei Teile der Elektrizität unterscheiden: den Teil, der anliegt an den entgegengesetzten Ladungen der anderen Platte und der wegen der starken Anziehungskräfte den größten Teil ausmachen muß. Er heißt gebundene Elektrizität. Und den anderen Teil, der nicht nach außen kompensiert ist in seinen Wirkungen, die freie Elektrizität. Trennt man die Scheiben, indem man sie auseinander zieht, so wird auch die vorher gebundene Elektrizität frei und kann nunmehr auch nach außen wirken. Die gebundene Elektrizität wird natürlich einen um so größeren Anteil ausmachen, je näher beisammen die Platten gelegen hatten und je kleiner der Teil der Oberfläche war, der nicht mit der anderen Platte in Berührung stand. Liegen die Platten unmittelbar aufeinander, so hat man einen Kondensator vor sich, dessen Bindungskoeffizient fast gleich eins ist, weil die Dicke der trennenden Isolatorschicht fast gleich Null ist. Wenn man jetzt annehmen dürfte, daß die Platten bei der Berührung nur molekularen Abstand, also etwa 10^{-8} cm Abstand voneinander hätten, so müßte man beim Auseinanderziehen der Platten auf 1 cm Entfernung das Hundertmillionenfache an elektrischer Differenz bekommen, als die ist, die bei unmittelbarer Berührung der Platten bestanden hatte. Diese letztere bezeichnet man als das Maß der Kraft, die die Scheidung der Elektrizitäten zwischen den beiden Metallen bewirkt. Man nennt diese Differenz der eingeprägten Kräfte die elektromotorische

[1]) Fechner, Lehrb. d. Galvanismus und seine anderen Arbeiten; H. v. Helmholtz, Wiss. Abhdlg. 1. 48; Die Erhaltung der Kraft, Berlin 1847. S. 47.

Kraft zwischen den beiden Metallen. Man findet indirekt, daß jenes Hundertmillionenfache ganz kolossale Potentialdifferenzen wären, wenn jener Versuch ideal gelänge, also erstens die sehr vollkommene Annäherung der Platten aneinander und dann ihre sehr plötzliche Trennung möglich wäre, ohne daß nach der ersten winzigen Vergrößerung des Abstandes noch einmal eine Berührung oder sonstige Überleitung von Elektrizität zwischen den Platten stattfände.

Die Messung führt aber auf elektrische Differenzen, die mehrere Größenordnungen kleiner sind. Das folgt aus der bedeutenden Dicke, die nach ihnen der Doppelschicht zukäme. Nennen wir mit HELMHOLTZ[1]) die elektrische Differenz E, den Radius der kreisförmigen Platten r, ihren Abstand, also die Dicke der Doppelschicht bei idealem Versuch d und P das Potential nach verlustloser Trennung der Platten, so findet sich für $d = 10^{-8}$ cm und $r = 10$ cm nach dem Ausdruck $P = rE:8d$ der Betrag von P zu 1200 Millionen mal d.

Vergleicht man die Beträge der freien und der gebundenen Elektrizität für kreisplattenförmige Kondensatoren, so findet man unter vereinfachenden Annahmen für das Verhältnis dieser zu jener einen Wert, der gegeben ist durch das Verhältnis des mit $\pi/8$ multiplizierten Plattenradius zur Dicke der Doppelschicht. Daraus kann man dann diese Dicke berechnen. FECHNER hat derartige Experimente, allerdings auch nicht auf direktem Wege durchgeführt und fand mit Platten von 6 cm Radius die Dicke der Doppelschicht zu 3 Tausendstel Millimeter. Wenn nun auch die theoretische Berechnung nur eine Annäherung darstellt, so ist doch kein Zweifel, daß solch große Unterschiede nicht auf Rechnung ihrer Ungenauigkeit zu setzen sind, sondern darauf, daß die Bedingungen, die als Voraussetzungen der Berechnung zugrundeliegen, nicht erfüllt sind. Die wichtigste der Bedingungen ist die Verlustlosigkeit beim Auseinanderziehen der Platten. Bedenkt man , daß die Platten weder plan noch glatt sind in ausreichend idealem Sinne, daß also die Abweichungen von vollkommenen eben Flächen bei ihnen weit die molekularen Dimensionen übersteigen und daß die Bewegung auch nicht genau senkrecht zu diesen Flächen erfolgt, so ist klar, daß die Platten schon längst um das Vieltausendfache des molekularen Abstands voneinander entfernt sind, wenn sie noch irgendwo miteinander in Berührung stehen und mithin noch immer die elektrische Differenz der elektromotorischen Kraft gegeneinander haben. Übrigens würde es, wie aus der Größenordnung der bei der Trennung im Idealfall auftretenden Differenzen folgt, auch mit ganz ideal planen und ideal senkrecht zueinander bewegten Platten gar nicht möglich sein, die Trennung auch nur bis zum Abstand von 0,01 mm zu bringen, da längst vorher Funkenentladungen stattfinden müßten, bei Trennung auf 1 cm Entfernung sogar Funken von der Größe von Blitzen. Hier liegt ja auch die Ursache für die Unmöglichkeit von Reibungselektrisiermaschinen, bei denen Reibzeug und Scheibe von Metall wäre. Denn durch die Leitung infolge Unebenheit, nichtzentrischer Bewegung und Funkenbildung kommen ausreichende Potentialdifferenzen hier nicht zustande. Wirken doch die genannten drei Störungen bei den gut leitenden Metallen viel verhängnisvoller als bei den Isolatoren.

Die ausführliche Behandlung der Berührungselektrizität wird erst später in Angriff genommen werden (siehe Abschnitt über kapillarelektrische Erscheinungen und Einzelpotentiale). Zur Betrachtung der galvanischen Elemente bedürfen wir ihrer noch nicht.

Aber eines dürfen wir doch nicht übersehen, was bisher unberücksichtigt blieb und für die Kontaktspannungen zwischen Metallen höchst wesentlich ist.

---

[1]) H. v. HELMHOLTZ, Wied. Ann. 7. 337. 1879; Wiss. Abhdlg. 1. 855.

Sie bleiben aus, wenn man die beiden verschiedenen Metalle aufs sorgfältigste entgast, also erhitzt und zugleich dem Vakuum ausgesetzt hat. Und dies beweist, daß nicht das Metall selbst die Kontaktspannung erzeugte, sondern nur das mit Gas oder Feuchtigkeit beladene. Jeder feste Körper trägt ja unter gewöhnlichen Bedingungen eine Haut von Gasen oder von Wasser oder beidem. Diese kann sich, wie die Versuche mit Metallen und Gasen und mit Metallen und Flüssigkeiten zeigten, gegen das angrenzende Metall elektrisch laden, und tut dies auch. Deshalb wird sie auch bei nicht entgasten Metallen wirken müssen. Andererseits gilt das bekannte VOLTAsche Spannungsgesetz, wonach zwischen metallischen Leitern entstehende Potentialdifferenzen gleich bleiben, einerlei, ob man die Metalle unmittelbar oder durch eine beliebige Kette von beliebig vielen, beliebig gewählten anderen Metallen verbindet. Darin scheint ein Widerspruch zu liegen gegen die Unmöglichkeit, zwischen metallischen Leitern Potentialdifferenzen statisch aufrecht zu erhalten. Denn wenn letzteres allgemein zuträfe, dann könnten zwischen metallischen Leitern Potentialdifferenzen überhaupt nicht entstehen. Diese Widersprüche lösen sich, wenn man entsprechend den neuesten Untersuchungen zugibt, daß der letztere Satz in aller Strenge für gleich temperierte Metalle gilt und alle Kontaktpotentialdifferenzen zurückführt auf solche, die zwischen Metall und nichtmetallischem Leiter entstehen. Damit faßt man die Kontaktpotentialdifferenzen zwischen Metallen alle auf als solche, die zwischen Metall und Gas oder Metall und Flüssigkeit sich bilden. Die verschiedenen Ladungen, von denen man vorher annahm, daß sie auf den Metallen selbst lokalisiert seien, werden jetzt auf die Häute verlegt und nur von diesen gehen jetzt die Felder aus, die gemessen wurden.

Der VOLTA-Effekt mit Kupfer und Zink ist dann folgendermaßen aufzufassen. Vor der Berührung lädt sich das Zink negativ gegen seine Haut, das Kupfer positiv. Berühren sich die Metalle, so wird an der Berührungsstelle die Haut entfernt, die Potentiale der Metalle gleichen sich aus, die der Häute steigen also vom Wert Null auf einen endlichen Betrag, beim Zink auf einen positiven, beim Kupfer auf einen negativen. Das VOLTAsche Spannungsgesetz wird damit zur Selbstverständlichkeit.[1])

§ 6. **Die Spannungsreihen.** Dieses Spannungsgesetz läßt sich auch in einer anderen Form aussprechen, als gewöhnlich geschieht und als es oben geschehen ist. Es gilt nämlich immer, wenn man die elektrische Differenz zwischen zwei Körpern darstellen kann durch einen Ausdruck, in dem die Zwischenglieder vorkommen, aber keinen Einfluß ausüben können, z. B.

$$D(1,2) = D(1,a) + D(a,b) + D(b,c) + \dots + D(z,2) \quad .$$

Ist diese Gleichung richtig — D bedeutet darin jeweils die elektrische Differenz — so gilt das VOLTAsche Spannungsgesetz. Das besagt gleichzeitig, daß dann alle Stoffe, die sich ihm fügen, in eine Reihe angeordnet werden können, derart, daß jedes in der Reihe folgende in Berührung mit dem vorhergehenden positiv elektrisch wird. Eine solche Reihe heißt elektrische Spannungsreihe. Da alle Metalle, ferner metallische Modifikationen der Metalloide, endlich die übrigen „metallischen" Stoffe, wie die sog. Kiese und Glanze, zwei Klassen der Metallsulfide und manche Superoxyde zusammen dem VOLTAschen Spannungsgesetz gehorchen hinsichtlich ihrer Berührungselektrizität, so lassen sie sich in eine Spannungsreihe anordnen. So gibt schon VOLTA[2]) eine solche, die hier folgt:

[1]) G. MIE, Lehrb. d. Elektrizität u. d. Magnetismus. Stuttgart (Enke). 1910.
[2]) A. VOLTA, Gilb. Ann. **10.** 421. 1802.



Zink . . . .
Einige Arten Zinnfolie, die fälschlich Silberpapier genannt werden.
Verschiedene Arten Zinn.
Blei.
Einige Arten Blei in Platten oder in Stäben.
Regulus antimonii.
Andere Arten Zinn.
Einige Arten Eisen.
Regulus bismuthi.
Andere Arten Eisen.
Verschiedene Bronzen.
Messing.
Kupfer.
Kobaltregulus.
Pyritisches Eisen, nicht kristallisiert.
Würfelbleierz oder Bleiglanz.
Platin . . .
Quecksilber.
Schwefelkies.
Kristallisierter Arsenkies.
Gold.
Silber.
Graues Manganerz (Braunstein).
Kupferkies.
Graphit.
Einige Arten Holzkohle.

Volta hat diese Stoffe von den anderen, die dem Spannungsgesetz nicht gehorchen und sich demnach nicht in eine Spannungsreihe ordnen lassen, geschieden unter dem Namen Leiter erster Klasse. Die anderen nannte er Leiter zweiter Klasse und diese sind nach unserer heutigen Auffassung Elektrolyte. Um dieselbe Zeit wie Volta (1793) teilte Pfaff[1]) eine Spannungsreihe mit. Ähnliche stammen von Péclet[2]), Seebeck[3]), Munk[4]) und anderen. Diese Reihen stimmen nicht überall miteinander überein. Das erklärt sich zwanglos aus der mangelhaften Definiertheit der benutzten metallischen Leiter. Denn weder an ihre Reinheit noch an die Gleichheit ihrer Temperatur und Oberflächenbeschaffenheit wurden die Anforderungen gestellt, wie es heutzutage geschieht und auch erst jetzt möglich ist. Bemerkenswert ist, daß bis heute nichts bekannt ist von einem Einfluß der Temperatur selbst auf die Stellung eines Körpers in der Spannungsreihe. Erforderlich ist bekanntlich nur, daß alle bei gleicher Temperatur verglichen werden, damit Thermokräfte aus dem Spiel bleiben.

Eine neuere Reihe ist im folgenden zusammengestellt:

+
Calcium
Magnesium
Aluminium
Zink
Zinn
Cadmium
Blei
Antimon
Wismut
Neusilber
Messing
Quecksilber

[1]) C. H. Pfaff, Pogg. Ann. 51. 209. 1840.
[2]) J. E. C. Péclet, Ann. Chim. Phys. (3) 2. 243. 1841.
[3]) Th. Seebeck, Abh. Berl. Akad. 1822. 295.
[4]) Munk af Rosenschöld, Pogg. Ann. 35. 55. 1835.

Eisen	Tellur
Stahl	Platin
Kupfer	Palladium
Silber	Pyrit
Gold	Braunstein
Kohle	Bleisuperoxyd
Uran	—

Die Reihenfolge der Metalle in den Spannungsreihen ändert sich mit der Art der Erregung. Das ist nicht allzu merkwürdig, wenn man sich die Quellen der Erregung vergegenwärtigt, vor allem die Verschiedenheit der Häute.

GAUGAIN[1]) hat Metalle mit Gemischen von Guttapercha und Schwefel gerieben und dabei die folgende Reihenfolge gefunden:

Aluminium	Antimon
Cadmium, Zink	Silber
Blei	Platin
Eisen, Zinn	Quecksilber, Gold, Palladium
Kupfer, Wismut	

Überlegt man, daß das Reibegemisch keineswegs die Metalle und auch nicht ihre Feuchtigkeitshäute unverändert lassen kann, daß sich vielmehr Sulfidüberzüge bilden werden und auch die Guttapercha nicht ganz inaktiv sein wird in chemischer Hinsicht, so kann man es nicht merkwürdig finden, daß die Reihe der früheren nur ähnelt. Solche Undefiniertheiten häufen sich, wenn die Stoffe, womit man die Leiter erster Klasse reibt oder in bloße Berührung bringt, stärker angreifend auf sie wirken, so etwa bei der Berührung von Metallen mit manchen Elektrolyten. Ordnet man nun die Leiter erster Klasse an nach der Reihenfolge, die sie einnehmen bei Berührung jeweils mit einer und derselben Flüssigkeit, so bekommt man von Flüssigkeit zu Flüssigkeit verschiedene Anordnungen. Diese Spannungsreihen von Leitern erster Klasse mit Leitern zweiter Klasse haben andere Bedeutung, als die genannten und sind so verschieden und sogar von Konzentration und Temperatur und geringfügigsten Verunreinigungen der Flüssigkeiten abhängig, daß es keinen Sinn hat, sie etwa in Form von Tabellen anzuführen. Zudem ist hier bis jetzt wenig allgemeingültiges festgestellt. In ganz reinem Wasser werden alle Metalle negativ.

Anstatt alle Metalle einzeln gegen eine Flüssigkeit zu vergleichen, kann man auch jeweils zwei Metalle gegen eine und dieselbe Flüssigkeit vergleichen, indem man sie in die Flüssigkeit eintaucht, so daß sie sich in ihr nicht berühren und sie außerhalb der Flüssigkeit miteinander verbindet. So bekommt man die Spannungsreihen der Metalle in Flüssigkeiten.

Man wird erwarten dürfen, daß sich hier alle Metalle in der gleichen Reihenfolge anordnen, wie bei der Spannungsreihe im engeren Sinn, der der Kontaktspannungen der Metalle untereinander. Denn die Schicht Flüssigkeit ist doch schließlich wenig verschieden von der, die durch die Gas- oder allgemeine Adsorptionsschicht dargestellt wird. Nur muß man verhüten, daß sekundäre Veränderungen erhebliche Wirkungen ausüben können, muß also die Effekte möglichst jenen anderen Kontakteffekten anzunähern suchen. Dort nämlich konnten merkliche Mengen der Metalle nicht aufgelöst werden, weil die Schicht nur dünn und im allgemeinen nicht sehr aggressiv war. Da aber beim Vergleich verschiedener Flüssigkeiten eben auch die aggressiven betrachtet werden müssen, so ist es nötig, möglichst schnell zu beobachten, also unmittelbar nach dem gleichzeitigen Eintauchen der Metalle. Denn sonst

[1]) GAUGAIN, Comptes Rendus **59**. 493. 1864.

ist die ganze Erscheinung getrübt oder auch sogar vorwiegend bestimmt durch die sekundären Wirkungen, Bildung neuer Stoffe und damit Veränderung der Natur der Flüssigkeiten gerade an den Stellen, wo die elektrische Erregung ihren Sitz hat, nämlich an den Oberflächen. Daß dies die Definiertheit zerstören muß, ist klar. Daher sind diese Versuche nicht sehr klar, wenn sie gelingen und gelingen nicht bei allen Flüssigkeiten leicht. In dem Maß natürlich, in dem sich die Flüssigkeit ihrer Natur nach unterscheidet von der Natur der gewöhnlichen Adsorptionsschicht auf dem Metall, wird auch der Effekt an ihrer Grenzfläche und unter Umständen auch die Stellung der Metalle in diesen neuen Reihen verschieden sein.

Man erkennt die Berechtigung dieser Auffassung aus der folgenden Tabelle:

Metalle in Flüssigkeiten.

Wasser + Zn Pb Sn Fe Sb Bi Cu Ag Au —
Verd. H_2SO_4 + Zn Cd Fe Sn Pb Al Ni Sb Bi Cu Ag Pt —
Verd. HNO_3 + Zn Cd Pb Sn Fe Ni Bi Sb Cu Ag —
Konz. HNO_3 + Cd Zn Pb Sn Fe Bi Cu Sb Ag Ni —
KCN-Lösung + Zn Cu Cd Sn Ag Ni Sb Pb Hg Pd Bi Fe Pt C —

Die Gesetzmäßigkeiten und Ausnahmen hierin erfließen am einleuchtendsten aus der theoretischen Betrachtung (siehe dort).

Untersucht man Metalle in verschiedenen Gasen, so wird man ähnliche Ergebnisse erwarten, wie bei Metallen in Flüssigkeiten. Man kann dabei den schönen Kunstgriff von Righi[1]) benutzen, der darin besteht, daß die Leitfähigkeit des Gases im ultravioletten Licht zur schnellen leitenden Verbindung der beiden untersuchten Platten herangezogen wird. Das eine Metall bildet eine Platte, ist mit dem Elektroskop verbunden und wird kurz vor der Messung geerdet auf kurze Zeit. Das andere Metall ist als Netz geformt und durch seine Maschen läßt man Ultraviolett auf die Platte fallen. Dann gleicht sich das Potential der Platten momentan aus. Man hat aber gefunden, daß der Volta-Effekt in Gasen nicht so einfache Beziehungen zeigt, wie in Flüssigkeiten. Die elektrische Differenz zwischen Platin und Kupfer wechselt ihr Zeichen, wenn man die Platten mit Leuchtgas statt mit Luft umgibt. Das Merkwürdige im abweichenden Verhalten der Gase und Flüssigkeiten verschwindet voraussichtlich zum größten Teil, sobald man den Vergleich auf besser vergleichbare Messungen bezieht. Überlegt man, daß die Lösungen in obenstehender Tabelle alle Lösungen in Wasser sind und daß einem Übergang von Luft zu Leuchtgas ein Übergehen von sauerstoffhaltigem Wasser zu einer Äthylenlösung etwa oder einer Methanlösung entspräche, so wird man anerkennen, daß zurzeit ein Vergleich mangels an Material hier noch gar nicht möglich ist. Es ist durchaus möglich, daß bei Verwendung untereinander ähnlicher, z. B. oxydierender Gase ähnliche, bei Verwendung reduzierender aber andere Ergebnisse erzielt werden. Und daß das Analoge bei Metallen in Lösungen statthat.

Höchst interessant ist es, daß die elektrische Differenz in Gasen nach den Versuchen von Majorana[2]) mit sinkender Temperatur abnimmt und bei den Temperaturen flüssiger Luft winzig wird (z. B. in H_2).

Spannungsreihen zwischen Flüssigkeiten haben sich nicht aufstellen lassen, wenn man von ganz vereinzelten Gesetzmäßigkeiten absieht, denen erhebliche Wichtigkeit nicht zukommt. Auch das ist nicht allzu sehr zu verwundern,

[1]) A. Righi, Rend. Acc. Linc. (5) 1. 860. 1889.
[2]) Q. Majorana, Rend. Acc. Linc. (5) 9. 132. 199. 1900.



denn bei gewöhnlicher Temperatur, wo doch die meisten derartigen Untersuchungen gemacht wurden, gibt es nur drei Flüssigkeitsarten: metallische, wäßrige, ölige. Es gibt keine Flüssigkeit, die sich nicht in einer der drei Schichten löste. Es ließen sich, ohne die Undefiniertheit durch Diffusion und chemische Reaktion vermeiden zu können, also nur je eine wäßrige und eine ölige Flüssigkeit miteinander vergleichen und beide müßten wohl sehr rein und definiert sein. Solche Vergleichsreihen scheinen aber noch nicht vorzuliegen.

Ein Gegensatz freilich zwischen Gasen und Dämpfen einerseits, den Flüssigkeiten andererseits läßt sich nicht aufheben. Grove[1]) fand, daß man aus ihnen eine Spannungsreihe aufbauen kann, die im folgenden wiedergegeben ist:

H_2	Äther	N_2
CO	Äthylen	CO_2
P_4	Ätherische Öle	NO
S_8	Kampfer	Superoxyde
Alkohol		J_2
		Br_2
		Cl_2

Diese beim positiven H_2 beginnende Reihe läßt sich auch noch erweitern. Vor ihm kann man sämtliche wasserzersetzende Metalle unterbringen und vor dem Stickstoff alle anderen Metalle. Diese sonst auffallende Beziehung zur Wirkung auf Wasser erklärt sich, wenn man sich die Meßmethode von Grove, die schon beschrieben wurde, vergegenwärtigt.

Überhaupt gewinnen diese Spannungsreihen ein unvergleichlich viel größeres Interesse erst, wenn man von zweckmäßigen theoretischen Voraussetzungen ausgehend definierte Verhältnisse zur Messung schafft. Das wird in den theoretischen Abschnitten behandelt werden.

§ 7. **Die Erzeugung galvanischer Ströme.** Die bisherigen Tatsachen lassen erkennen, daß man alle elektromotorisch wirksamen Körperkombinationen, alle also, zwischen denen sich elektrische Differenzen herstellen, einteilen kann in zwei Klassen: Solche, die zusammen eine Spannungsreihe bilden, und solche, bei denen dies nicht der Fall ist. Wir haben neben den darin enthaltenen Körpern nicht noch außerdem Nichtleiter anzunehmen, da es solche im strengen Sinne nicht gibt. Nehmen wir das mit der oben gegebenen Einteilung zusammen, so läßt sich ein bemerkenswerter Schluß ziehen. Wenn man nämlich mehrere verschiedene Metalle untereinander verbindet, etwa durch Löten oder Schrauben, so könnte man daran denken, diese Kombination zu verbinden durch ein Schlußstück aus einem Stoff, der die Elektrizität leitet, aber dabei weder chemische Veränderung erleidet, noch gegen die beiden angrenzenden Stücke verschiedenen Metalls elektrische Differenz zeigt. Wäre dies möglich, so würde in dem so entstehenden Ring ein fortwährender elektrischer Strom fließen, ohne daß irgendwelche stofflichen Veränderungen in dem Gebilde statthaben. Der Strom würde Wärme erzeugen, die nach außen abgeleitet und ausgestrahlt wird, und wenn man eine Arbeitsmaschine in den Kreis einschalten würde, so könnte man Arbeit gewinnen in beliebigem Maße. Das widerspricht nun entweder dem ersten oder dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Dem zweiten dann, wenn man einen Widerspruch gegen den ersten widerlegen könnte durch die Wahrnehmung, daß das überall in sich gleichtemperierte Gebilde fortwährend Wärme aus der Umgebung aufnimmt. Denn alsdann hätte man eine Maschine, die nichts weiter bewirkt, als Umwandlung der Wärme eines einzigen Wärmebehälters in äußere Arbeit, was bekanntlich

[1]) Vgl. Anmerkung 2 S. 423.

der zweite Hauptsatz als unmöglich bezeichnet. Also kann ein derartiger Stoff nicht existieren oder aber alle Kontaktpotentialdifferenzen zwischen gleichtemperierten Leitern erster Klasse sind auf solche zwischen Leitern erster und zweiter Klasse oder zweiter Klasse allein zurückzuführen, also nur scheinbar und durch Oberflächenschichten hervorgebracht.

Auch eine praktische Folgerung ist aus unserer Einteilung zu ziehen. Aus Leitern erster Klasse allein läßt sich keine Stromquelle aufbauen. Es muß mindestens ein Leiter zweiter Klasse dabei sein. Es genügt auch offenbar nicht, einfach Paare des gleichen Metalls und etwa der gleichen Flüssigkeit aneinanderzureihen. Denn die elektrischen Differenzen des Metalls gegen die Flüssigkeit auf der einen Seite hebt sich wieder auf gegen die auf der anderen. Man sieht also, daß drei verschiedene Körper nötig sind, um eine Stromquelle zu bekommen. Dabei ist es gleichgültig, ob man zwei Metalle und einen Leiter zweiter Klasse oder zwei von letzterer Art und ein Metall nimmt.

Das Urbild des galvanischen Elements war nach dem ersten Schema gebaut: zwei Metalle und ein Leiter zweiter Klasse. Eine Kupferplatte, eine Zinkplatte und zwischen beiden eine Tuchscheibe, die mit einer wäßrigen Lösung getränkt war. Läßt man verschiedene derartige Elemente aufeinanderfolgen, so erhält man eine sog. Voltasche Säule[1]).

Soll sie vollständig sein, so muß sie aus einer ganzen Anzahl vollständiger Elemente bestehen. Sinn und Größe der elektrischen Differenz der ganzen Säule ist dann leicht zu berechnen. Zink wird negativer Pol, Kupfer positiver, denn letzteres wird positiv, ersteres negativ gegen Wasser und Kupfer negativ gegen Zink. Dabei bildet eine Kupferplatte das eine, eine Zinkplatte das andere Ende der Säule und jedes „Element" besteht aus Kupfer-Tuch-Zink. Die Fortleitung der Elektrizität wird nun doch meist durch Kupferdrähte bewirkt und deshalb soll zuerst gezeigt werden, wie man die elektrische Differenz einer Säule aus n Elementen berechnet, deren äußerste Zinkplatte noch mit einer Kupferplatte bedeckt ist. Die Säule endet dann beiderseits mit Kupfer und besteht aus n Zink- und n Tuchscheiben und aus $n + 1$ Kupferscheiben. Ist nun die elektrische Differenz zwischen der ersten Kupferplatte von einem Ende aus gezählt und der nächsten gleich p, so hat man $n$mal mit diesem Unterschied zu rechnen und bekommt die Gesamtpotentialdifferenz $P = np$ an den Enden der Säule. Legt man nun auf die obere Kupferplatte noch eine Zinkplatte, so muß die Spannung um die elektrische Differenz der beiden wachsen. Aber für den Stromschluß hat man keinen Vorteil davon, weil man ihn durch einen metallischen Leiter bewirkt und dann durch das Voltasche Spannungsgesetz die letzte Zusatzdifferenz gerade wieder aufgehoben wird. Sie macht sich also nur bei offener Kette bemerkbar. Man kann aber auch andere Anordnungen treffen, z. B. die, daß man die Metalle nur paarweise verwendet, also lauter Paare Kupfer-Zink und nach jedem eine feuchte Tuchscheibe. Alsdann wird man besser jedes Element ansehen als aufgebaut aus Kupfer-Zink-Tuch. Hier wird das Kupfer im Gegensatz zu vorhin negativer Pol, das Zink aber positiver sein, denn die vor der begrenzenden Tuchplatte liegende Zinkplatte ladet sich, wie wir sahen, negativ gegen das Tuch, also das Wasser im Tuch positiv. Andererseits ist das Kupfer negativ gegen das Zink. Hat man wieder n Elemente, so kommt nur $n - 1$mal der Potentialunterschied zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Kupferplatten zustande und man erhält also nur $(n - 1)\,p$ für diesen Unterschied. Jedoch addiert sich hierzu die Wirkung der letzten Zink- und der letzten Tuchscheibe, die etwa p' sein möge. Es ist also hier:

$$P = (n - 1)\,p + p'.$$

[1]) A. Volta, Gilb. Ann. **6.** 340. 1800; **10.** 389. 421. 1802. Erste Theorie der galvanischen Säule siehe Biot, Traité de phys. exp. et math. **2.** 478. 1816. Zum 100jährigen Jubiläum der Säule verfaßte Abhandlungen: Lussana, Tietze, Pinto und A. Righi, Volta e la pila (Como 1899).



Wenn man die zuletzt betrachtete Säule als eine ansieht, worin Kupfer-Tuch-Zink, wie vorhin, das einzelne Element bildet, so ist die Säule unvollständig. Das ist natürlich Definitionssache. Aber viel wichtiger ist, daß jetzt Kupfer und Zink andere Vorzeichen haben, wie vorhin. Beides hat schon zu Unklarheiten geführt und deshalb hat man sich, um sie zu vermeiden, dahin geeinigt, daß man unabhängig von dem speziellen Aufbau der verschiedenen Säulen als ihr positives Ende dasjenige bezeichnet, nach dessen Seite hin bei irgendeinem in der Säule gelegenen Paar von Metallplatten die Zinkplatte an Tuch angrenzt. Das negative ist dann das, nach dem hin die Kupferplatten ans Tuch grenzen.

Daß man in der Tat mit einer Säule aus n Elementen die n-fache Potentialdifferenz erhält, hat PELTIER[1]) nachgewiesen. Er verband die isolierten Pole einer Batterie aus 1—10 Elementen auf einem Harzkuchen mit einem Kondensator und diesen mit einem Elektrometer. Die abstoßende Kraft fand sich dem Quadrat der Zahl der Elemente proportional, also ist das Potential direkt proportional der Zahl der Elemente, wie das die Tabelle zeigt:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kraft	15,6	61,0	144	253	393	536	734	1044	1349	1594
Kraft/n^2 . . .	15,6	15,2	16,0	15,8	15,7	14,9	15,6	16,3	16,6	15,9

Auch BRANLY hat dieses Gesetz bestätigt. Er benützte als Meßinstrument eine Drehwage mit Spiegelablesung und verband sie mit dem positiven Pol einer am negativen geerdeten Kupfer-Wasser-Zinksäule von 100—250 Paaren.

Die Abhängigkeit von der Natur der Elemente ist weit verwickelter, als die von ihrer Zahl. Sie wird in dem Abschnitt über die Theorie der galvanischen Elemente besprochen.

Das Potential hängt aber nur von diesen beiden Faktoren ab und ist unabhängig mithin auch von der Größe der Platten. Dies bestätigte BIOT mit drei Säulen aus 16 Kupferzinkpaaren, die durch alaungetränkte Scheiben getrennt waren und deren Querschnitte im Verhältnis 1 : 3,1 : 153,2 standen. Die Ablenkungen waren 75°, 71,6°, 76,6°. Die erste Zahl ist wegen der Kleinheit der Platten etwas zweifelhaft. Dasselbe fand BOHNENBERGER mit trockenen Säulen verschiedenen Querschnitts.

Er machte dabei die wichtige Wahrnehmung, daß immerhin ein anderer Einfluß von der Größe der Platten ausgeübt wird. Leitete er nämlich den einen Pol einer trockenen Säule ab und verband den anderen mit einer Leydener Flasche, so erhielt sie in gleichen Zeiten Ladungen, die der Größe der Platten proportional waren. Allgemein erneuert sich die Elektrizität an den Polen um so schneller nach der Erdung, je größer die Platten sind. Es ist ja übrigens klar, daß die an den Polen angehäufte Elektrizitätsmenge dem Produkt aus dem Querschnitt der Säulen und der Flächendichte der Elektrizität proportional sein muß, insoweit man von den auf den Plattenrändern sitzenden Mengen absehen darf. Und deshalb wird auch eine Säule vom n-fachen Querschnitt aufgefaßt werden dürfen als eine Kombination von n Säulen vom einfachen Querschnitt, die Platte für Platte miteinander verbunden sind. Solche Schaltung würde man als Nebeneinander- oder Parallelschaltung bezeichnen, die gewöhnliche, durch Aufeinandersetzen entstehende nennt man die Hintereinanderschaltung.

Bei manchen Säulen ist die Zeit, die bis zur Herstellung stationären Zustandes in der Säule vom Augenblick des Aufbauens an verstreicht, beträchtlich. Aber dann muß die Flüssigkeit zwischen den Platten schon sehr

[1]) E. MASCART, Handb. d. stat. Elektrizität 2. 469.

schlecht leiten. Andernfalls geht die Herstellung des maximalen Potentials sehr schnell. Immerhin ist die Zeit doch selbst bei sehr guten Leitern merklich.

Die Gestalt der Platten ist ohne Einfluß auf das Potential an den Enden der Säule, ebenso die Größe der Berührungsfläche mit dem Leiter zweiter Klasse. Biot hat auch dies geprüft. Er trennte die eine Metallplatte von der nächsten durch gefirnisste Pappscheiben, deren verschieden große Öffnungen zur Aufnahme der Tuchlappen dienten, deren Flächengröße von 1—9 variierte. Trotzdem war das Potential 83,5 und 85, also fast gleich.

Unabhängig ist der Potentialunterschied an den Enden der Säule endlich auch davon, wie hoch das absolute Potential an einem Ende davon ist. Man kann also den Potentialwert an irgendeiner Stelle der Säule zu Null machen, ohne an der Differenz an den Polen etwas zu ändern. Am einfachsten sind hier natürlich die Grenzfälle: Isolierte Säule und einseitig abgeleitete Säule. Hat man, wie in unserem ersten Beispiel (siehe oben) n Elemente und beiderseits Kupferenden, so ist das Potential der mittleren Kupferplatte Null und an beiden Enden der Säule herrscht $np/2$ (am positiven) und $-np/2$ (am negativen Pol), wenn die Säule isoliert ist. Die Gleichheit der beiden Ladungen kann man zeigen, wenn man die beiden Pole der isolierten Säule mit zwei gleichen Elektroskopen verbindet. Diese zeigen dann einen gleichen Ausschlag beiderseits, der jedoch von entgegengesetzter Elektrizität herrührt, wie Annähern eines geriebenen Glas- oder Siegellackstabs zeigt. Leitet man jetzt das eine Ende der Säule durch Berührung mit dem Finger ab, so fallen die Blättchen des betreffenden Elektroskops zusammen, die am anderen Ende der Säule divergieren fast doppelt so stark. Das ist der Beleg für den zweiten Fall: Hier ist das Potential des einen Pols Null, das des anderen np oder $-np$, je nachdem. Meist nun ist die Säule verbunden mit einem Kondensator zum Zweck der Untersuchungen an ihr. Deshalb ist es wichtig, die hier geltenden Formeln zu kennen, die die Kapazitäten von Säule und Kondensator mit den anderen charakteristischen Größen verbinden. Verbindet man die Säule am nicht abgeleiteten Pol mit einem Kondensator von der Kapazität C, so tritt in ihn die Elektrizitätsmenge npC, während am anderen abgeleiteten Pol die gleiche Elektrizitätsmenge in die Erde entweicht. Das neutrale Element, also das, wo das Potential Null herrscht, ist das erste vom Erdungspol aus.

Ist die Säule isoliert und verbindet man ihren einen Pol mit dem Kondensator, so sinkt das Potential daselbst auf P'. In den Kondensator tritt die Elektrizitätsmenge $E = P'C$. An jeder Kontaktstelle sinkt das Potential um $P - P'$, wo $P = 1/2\,np$. Hat die Säule die Kapazität S, so verliert sie dabei die Elektrizitätsmenge $(P - P')S$. Daher wird

$$E = PC = (P - P')S,$$

also ist:

$$(P - P') = \frac{PC}{C+S} \cdot E = P \cdot \frac{CS}{C+S} \quad .$$

Das q-te Element unter dem mit dem Kondensator verbundenen Endelement hat das Potential

$$P' - qp = \frac{np}{2}\,\frac{S}{C+S} - qp \quad .$$

Das Potential Null hat daher das Element, für das

$$q = \frac{n}{2}\,\frac{S}{C+S} \quad .$$

Verbindet man die Säule zuerst mit der Erde und isoliert sie dann wieder, so stellt sich allmählich der gleiche Zustand her, wie er durch die letzten Formeln gegeben ist. Zuvor aber wird das Potential etwa am positiven Pol sein:

$$P'' = n p \frac{S}{C + S}$$

und die Elektrizitätsmenge, die vom Kondensator aufgenommen wird, ist:

$$E'' = n p \frac{C S}{C + S} ,$$

während das Element neutral ist, das die Nummer hat

$$q'' = n \frac{C}{C + S} .$$

Die Prüfung dieser Formeln verdankt man den mühsamen und schwierigen Messungen vor allem ANGOTS.[1] Er hat die Elementezahl der Säule variiert und ihre Kapazität dadurch verändert, daß er Metallscheiben ohne Zwischenlagen von Tuch einschob. Die Kapazität von Kondensator und Elektrometer wurde ebenfalls bestimmt und in Rechnung gesetzt. Die Ablenkungskonstante des Instruments ist nicht bekannt und so wurde zum Zweck der Vergleichung der Quotient jeweils aus den Ablenkungen für isolierten und nicht isolierten Zustand der Säule gebildet. Die Lage des neutralen Elementes wurde abgetastet, indem ein Element nach dem anderen mit dem Elektrometer verbunden und die Stelle gesucht wurde, wo der Ausschlag verschwand oder das Zeichen wechselte. War letzteres der Fall, so konnte aus dem Verhältnis der Ausschläge der Teil von n bestimmt werden, der noch hinzukam.

In der folgenden Tabelle sind diese wichtigen Messungen zusammengestellt

Elementezahl	Kapazität K der Säule	Ablenkungen bei nichtisolierter Säule a_1	Ablenkungen bei isolierter Säule a_2	$a_1 : a_2$ beobachtet	$a_1 : a_2$ berechnet
10	3,57	15	1,3	11,5	12,7
20	4,83	35,5	3,8	9,4	9,6
30	5,89	53,5	6,6	8,1	8,1
40	6,27	71	9,4	7,6	7,6
50	6,84	75	10,4	7,2	7,1
66	8,6	112	19	5,9	5,8

n	Kapazität des Kondensators C	Kapazität der Säule K	Nummer des neutralen Elements beobachtet	Nummer des neutralen Elements berechnet
20	24,5	4,89	5	4,33
20	10,4	4,89	6	7,4
20	9,1	4,89	7	8
40	24,5	6,80	11	9,7
40	10,4	6,80	15,5	16,8
40	9,1	6,80	17	18,1
40	120	6,82	3	3,15
40	70,9	6,82	5	4,51
40	39,8	6,82	6	6,85
40	21,2	6,82	12	10,8
60	120	8,65	5	5,03
60	70,9	8,65	8	7,52
60	39,8	8,65	12	11,7
60	21,2	8,65	19,5	18,4

[1]) A. ANGOT, Compt. rend. 78. 1846. 1874; Ann. scient. éc. norm. (2) 3. 285. 1874.

Hinsichtlich der Vereinigung der Elemente zu Säulen (Batterieen) ist folgendes zu bemerken:

Das Ohmsche Gesetz besagt, daß Stromstärke J, Widerstand W und Spannung E durch die Beziehung verknüpft sind:

$$J = E/W.$$

Man hat bei der Benützung von Elementen stets den inneren Widerstand W_i und den äußeren W_a zu unterscheiden. Ersterer, dessen Überwindung einen Teil der gelieferten Stromleistung verbraucht, wird, soweit möglich, verkleinert bei Konstruktion der Elemente. Letzterer, in dessen Überwindung die produktive Leistung des Stromes besteht, sollte jedoch im Verhältnis zum ersteren deshalb entschieden überwiegen. Da man jedoch damit den Strom schwächte, wenn man den äußeren Widerstand unnötig vergrößert, den inneren aber im allgemeinen nicht beliebig verkleinern kann, so liegt das vorteilhafteste meist dazwischen.

Verbindet man die untereinander als gleich angenommenen Elemente so, daß immer entgegengesetzte Pole aneinanderliegen, so heißt diese Schaltung Serien- oder Reihenschaltung oder Schaltung auf Spannung oder Schaltung hintereinander. Der Widerstand ist dann, wenn N Elemente so geschaltet sind, im ganzen Stromkreis: $N W_i$, die Spannung jedoch $N E$. Also wird die Stromstärke:

$$J = \frac{N E}{W_a + N W_i} = \frac{N E}{W_a} \cdot \frac{1}{1 + N W_i / W_a} .$$

Da man das Produkt aus Stromstärke und Spannung als Leistung bezeichnet, so wird die Gesamtle stung in unserem Fall: $N E$ mal so groß. Die Nutzleistung jedoch ist kleiner. Der Quotient aus beiden heißt das Güteverhältnis und wird einfach gegeben durch den Quotienten des „Nutzwiderstandes" durch den Gesamtwiderstand, also durch

$$G = \frac{W_a}{W_a + W_i} .$$

Schaltung auf Spannung empfiehlt sich also nur dann, wenn dieser Bruch nahe gleich 1, der innere Widerstand also relativ sehr klein ist. Ist er dies nicht, so darf man ihn nicht noch durch diese Schaltung multiplizieren, sondern muß ihn verkleinern. Das geschieht durch die Schaltung auf Stromstärke, die Parallelschaltung. Hier werden alle gleichnamigen Pole untereinander verbunden, gewissermaßen also die Polplattenflächen N-fach vergrößert. Daher wird die Spannung unverändert gleich E und es ist: W/N_i der innere Widerstand der Batterie und

$$J = \frac{E}{W_a + W_i / N} = \frac{E}{W_a} \cdot \frac{1}{1 + W_i / N W_a}$$

die Stromstärke, endlich

$$G = \frac{W_a}{W_a + W_i / N} = \frac{1}{1 + W_i / N W_a}$$

das Güteverhältnis.

Es muß also hier, damit die Schaltung vorteilhaft sei, W_i/N viel kleiner werden, als W_a.

Man kann auch beide Schaltungen verbinden, etwa die N-Elemente zu je p parallel, diese $s = N/p$-Gruppen dann hintereinanderschalten. Dies heißt gemischte Schaltung. Dabei wird:

$$\text{Spannung} = s\,E;\ \text{innerer Widerstand} = \frac{s\,W_i}{p}\ ;$$

$$\text{Stromstärke} = J = \frac{s\,E}{W_a + s\,W_i/p} = \frac{s\,E}{W_a} \cdot \frac{1}{1 + s\,W_i/p\,W_a}\ ;$$

$$\text{Güteverhältnis} = G = \frac{W_a}{W_a + s\,W_i/p} = \frac{1}{1 + s\,W_i/p\,W_a}\ .$$

Man muß also die gemischte Schaltung so treffen, daß $s\,W_i/p\,W_a$ möglichst klein wird. Nun ist meistens die Zahl N gar nicht gegeben, sondern erst die Frage, wie groß man sie wählen soll, wobei neben dem Güteverhältnis die Kosten der Elemente mitsprechen. Nur, wenn diese oder ähnliche gleichzeitige Nebengründe wegfallen, ist es am besten, den inneren und den äußeren Widerstand gleichgroß zu machen. Ist nämlich N gegeben und, was doch meist der Fall ist, W_i unabänderlich, also auch gegeben, W_a gleichfalls (was genähert meist auch stimmt), dann ist J möglichst groß zu machen oder das Minimum aufzusuchen von

$$1/J = \frac{p\,W_a + s\,W_i}{N\,E}\ .$$

Differentiation nach s und p und Nullsetzung liefert:

$$p\,W_a/N\,E - s\,W_i/N\,E = 0$$

oder

$$s/p = W_a/W_i.$$

Dabei wird das Güteverhältnis 1/2, die Widerstände innen und außen gleich gewählt. Diese Ausbeute ist so schlecht, daß sie bei dem ohnehin kostspieligen Betrieb mit galvanischen Elementen meist nicht in Betracht kommt. Vielmehr ist meistens die Fragestellung ganz anders. Es pflegen Elemente bestimmten inneren Widerstandes zur Verfügung zu stehen in einigermaßen beliebiger Zahl — durch die Kosten beschränkt. Man fordert eine bestimmte Klemmenspannung S der geschlossenen Batterie und eine bestimmte Stromstärke J bei einem Mindestgüteverhältnis G. Wieviele Elemente hat man nötig und in welcher Schaltung?

Die Nutzleistung ist $S\,J$, die Gesamtleistung ist das Produkt von J mit der Spannung an der offenen Batterie, der sogenannten elektromotorischen Kraft, die gleich $s\,E$ wird. Daher ist:

$$G = S/s\,E;\quad s = S/G\,E.$$

Nach Definition ist auch

$$S = s\,E - s\,W_i\,J/p,\quad \text{also}\quad p = W_i\,J/E\,(1 - G)\,,$$

also wird:

$$N = p\,s = S\,W_i\,J/E^2\,G\,(1 - G).$$

In Rücksicht auf Nebenvorteile fordert man meist kein bloß maximales Güteverhältnis.

Wenn auch die Prinzipien der Auswahl des Materials erst im theoretischen Teil klar hervortreten werden, so mag doch einiges hierhergestellt sein, was für die Beschreibung der galvanischen Elemente einige allgemeine Leitfäden gibt. Als Metalle wählt man am besten solche, die weit auseinanderstehen in der Spannungsreihe und da von den positiven nur Zink, von den negativen nur Kupfer einigermaßen wohlfeil sind, weiter außen stehende Metalle aber zu kostspielig sind, so hat man meist diese benützt. Die Zwischenflüssigkeit hat dagegen wenig Einfluß. Das ist schließlich nicht wunderbar, wenn man bedenkt, daß es sich doch stets um wäßrige Lösungen handelt. Man hat nun bald gesehen, daß die ursprüngliche Säulenform der aufeinandergeschichteten Platten recht unpraktisch ist. Denn bei geringer Höhe und bei geringem Druck sind die Kontakte schlecht, bei größerer Höhe und demgemäß größerem Druck läuft die Flüssigkeit durch die Pressung seitlich heraus. Endlich werden die Metallplatten chemisch stark angegriffen, so daß man die Säule zum Gebrauch jedesmal frisch zusammensetzen und nachher reinigen muß.

So war es ein großer Fortschritt, als die sogenannten trockenen Säulen, deren Untersuchung man namentlich Zamboni[1]) verdankt, die sogenannten Zambonischen Säulen konstruiert wurden. Die erste baute Behrens[2] aus Zink, Kupfer, Goldpapier, das vorher mit Salzwasser getränkt und dann getrocknet war. Sie bestand aus 80 Elementen und blieb drei Monate lang stark wirksam, ohne daß die Metallflächen verändert wurden.

Endlich hat man auch diese Anordnung wieder ersetzt durch eine andere, die der ursprünglichen mehr glich, indem man nicht „trockene", sondern wieder feuchte Leiter benützte, dabei die Säulenform und damit die Tassenform des einzelnen Elementes verließ und zur Becherform überging. Sie ist die weitaus verbreitetste Form

Ein Unterschied in den qualitativen Wirkungen der Säulen besteht nicht. Trockene und feuchte geben unter sich und mit anderen Elektrizitätsquellen verglichen ganz die gleichen Effekte. Quantitativ freilich sind große Unterschiede vorhanden. Die trockenen Säulen nämlich liefern, da meist sehr vielplattig, hohe Spannungen. Aber wegen der schlechten Leiter, und wie wir später sehen werden, dem sehr geringen chemischen Umsatz pro Zeiteinheit nur kleine Elektrizitätsmengen. Da sie aber sehr haltbar sind aus dem gleichen Grund, so werden sie vorgezogen, wenn man bequem leidlich definierte und zugleich hohe Spannungen handlich benützen will. Die nassen galvanischen Elemente werden im Gegensatz dazu nur zur Lieferung von niederen Spannungen, eventuell zu größeren Stromleistungen verwendet. Richtiger: sie wurden dazu verwendet. Hat man doch Säulen von bis zu 2000 Kupferzinkplatten nach dem Voltaschen Schema gebaut und nach anderen noch mächtigere. Heute dienen die Elemente nicht mehr zu großen Stromleistungen. Immerhin kann man auch heute noch unterscheiden zwischen Elementen für hohe Spannung und solchen für niedere Spannung und mäßige Ströme. Die ersten sind die trockenen, die anderen die nassen Säulen, zu welch letzteren übrigens auch die sogenannten Trockenelemente zu rechnen sind.

---

[1]) G. Zamboni, Gilb. Ann. **49.** 41. 1815; **51.** 182. 1815; **60.** 151. 1819.
[2]) Behrens, Gilb. Ann. **23.** 1. 1806.

II. Übersicht über die galvanischen Elemente.

A. Trockene oder Zambonische Säulen.

In Wirklichkeit sind sie nicht trocken, d. h. die Papierscheiben, die die Metallschichten trennen, wirken nur insoweit, als sie Feuchtigkeit enthalten. Setzt man eine solche Säule mit Chlorcalcium oder noch besser Phosphorpentoxyd zusammen unter eine Glocke, so verlieren sie alsbald alle Wirksamkeit[1]. Läßt man dann die Säule an der Luft liegen, so kehrt die Wirkung langsam zurück. Und sie ist für gewöhnlich so außerordentlich beständig, daß man zur Konstruktion von Elektroskopen (vgl. das BOHNENBERGERsche u. a.) ihrer bedarf und sie auch zur Konstruktion scheinbarer Perpetua mobilia benutzt hat. Freilich erlischt auch ihre Wirksamkeit mit der Zeit, aber die Bewegungen, die von ihnen erzeugt werden, halten doch monatelang, ja sogar selbst jahrelang an. Dazu ist natürlich nötig, daß die Arbeit, die die Bewegung erfordert, so klein sei, als möglich, daß also vor allem die Reibung so gering sei, als irgend tunlich. Ein leichtes, sehr beweglich aufgehängtes Pendel, dessen oberes Ende über dem Unterstützungspunkt in eine Metallkugel ausläuft, wird dazu zwischen den entgegengesetzten Polen zweier ZAMBONI-Säulen so aufgestellt, daß der Knopf abwechselnd dem einen und dem anderen nahekommt bei der Schwingung und somit eine Abstoßung erfährt.

BEHRENS hat nach seiner ersten Säule noch andere konstruiert, u. a. Stanniol, Messing und Goldpapier aufeinandergelegt. RIFFAULT und MARÈCHAUX nahmen Zink, Graphit oder Messing und Pappe. DE LUC benutzte Zink, Silber und Schreibpapier oder Weißblechplatten und Goldpapier, dessen Kupfer die zweite Metallschicht bildete. ZAMBONI versah die Kehrseite von unechtem Silberpapier mit verschiedenen Anstrichen, deren wesentlicher Bestandteil Braunsteinpulver war, und die als Klebmittel Honig, Baumöl, Milch, Gummi oder Leimwasser enthielt. Oder es wurde Silberpapier mit Zinksulfatlösung getränkt, getrocknet und auf der Rückseite mit der Braunsteinmischung bestrichen. ZAMBONI hat Säulen von 2000—10000 Elementen gebaut. Er und JÄGER haben unechtes Gold- und Silberpapier mit der Papierseite zusammengeleimt, Scheiben daraus gestanzt und zu Säulen aufgehäuft, endlich zusammengepreßt. JÄGER hat auch Scheiben von Leim, Harz, Lackfirnis, Seide, Glas auf einer Seite mit Schaumgold, auf der anderen mit Schaumsilber überzogen und zu Säulen gehäuft, oder eine Reihe von Kupfer-Zinkplatten, die durch eine Firnisschicht getrennt waren. Heute wendet man meist unechtes Gold- und Silberpapier an, welch letzteres eine aus Zink und Zinn bestehende Schicht trägt, während das Goldpapier mit Kupfer-Zinklegierung bedeckt ist. Daher ist der positive Pol am Goldpapierende. Man stanzt aus den beiden Papieren von der Papierseite aus, um nicht am Rande der Säule Kontakt zu bekommen, Scheiben und gibt diesen einen Durchmesser von 3—3,5 cm. Die Scheiben häuft man in einer schellacküberzogenen Glasröhre aufeinander, preßt sie gut zusammen und versieht sie an beiden Enden mit Metallfassungen. Die Glasröhre erfüllt den doppelten Zweck, die Säule vor Ableitung durch feuchte Luft zu bewahren und ihr zugleich das nötige Quantum Feuchtigkeit zu erhalten, das sonst in der Wärme und bei sehr trockener Luft entweichen und dadurch die Tätigkeit der Säule schädigen könnte. Die Scheiben müssen so in die Röhre gebracht werden, daß sie die Wand nicht berühren, denn sonst finden Nebenleitungen statt. Das geschieht, indem man bei Beginn des Aufbaues unter das unterste Element eine Metallplatte legt, von der nachher die Ableitung ausgeht und die drei Löcher enthält. In sie sind Seidenfäden geknüpft,

[1]) P. ERMAN, Gilb. Ann. 25. 1. 1807.

die man nach dem — etwa zwischen drei provisorischen Führungsstäben vor sich gehenden — Aufbauen der Säule durch drei Löcher in einer ebensolchen oben aufgelegten Metallplatte hindurchzieht, spannt und verknotet. Dann läßt sich die Säule aus der Führung herausziehen und kontaktfrei einführen in die gefirnißte Glasröhre, worin sie endgültig montiert wird. Eine nicht geschützte und übrigens schlechte Säule kann in feuchte Luft gebracht erst wirksam werden, verliert aber die Wirksamkeit alsbald wieder, weil außen Ableitung erfolgt. Ist andererseits eine Säule sonst gut gewesen, arbeitet aber schlecht, etwa infolge von Austrocknung, so hilft alsbald Verbringen in feuchte Luft. Die Erhitzung der Säule wirkt aber auch dadurch verbessernd, daß sie entsprechend dem meist hohen Temperaturkoeffizienten der stromliefernden chemischen Vorgänge diese beschleunigt. Die Säulen mit unedlen Metallen haben sich, zweifellos infolge der Bildung von Oxydschichten, als weniger beständig erwiesen, als die mit edlen.

Die Größenordnung der Wirkung der trockenen Säulen erhellt aus folgendem.

Eine von Jäger[1]) gebaute Säule aus viermal 3000 Paaren Gold- und Silberpapier gibt im Dunklen sichtbare Funken beim Annähern von Leitern. Jäger hat mit der Säule keine chemischen Wirkungen beobachten können. Wohl aber Riess, der die abgestumpften Platingolddrähte einer 300paarigen Gold- und Silberpapiersäule auf feuchtes Jodkaliumpapier setzte und so am positiven Pol einen braunen Jodfleck erhielt. Säulen von 2230 Paaren gaben auf natriumsulfatgetränkten Lackmus- und Curcumapapieren am positiven bzw. negativen Pol die entsprechenden Rötungen bzw. Bräunungen. Bohnenberger berichtete, er habe sogar mit einer Säule von 1800 Paaren und je 16 cm im Quadrat Wasser zersetzt. Die elektrochemischen Wirkungen, deren Beträge je von der Elektrizitätsmenge abhängen, sind ihrer Kleinheit entsprechend sehr schwach. Die Magnetnadel wird, wie E. du Bois Reymond zeigte, merklich abgelenkt.

Man hat zuerst geglaubt, daß die trockenen Säulen in aller Strenge der Feuchtigkeit entbehren, also auch bei vollkommener Trockenheit und isolierender Zwischenschicht arbeiten könnten. Insbesondere hat Jäger seine Lacksäule dafür ins Feld geführt. Das wäre jedoch ein Widerspruch gegen den Satz von der Erhaltung der Energie. Denn der Strom der Säule könnte dann Arbeit leisten, ohne daß in der Säule eine Veränderung vor sich ginge. Ferner kann die Zwischenschicht nicht jeweils ein vollkommener Isolator sein, sonst müßte die Verdickung dieser Schichten die Flächendichte der Elektrizität an den Polen vermindern. Das hat aber schon Pfaff widerlegt, indem er bei Einschiebung von 10—30 Blättchen trockenen Papiers keine Verminderung der Tätigkeit der Säule bemerken konnte. Es kann also ihre Leistung nicht nur durch die bloße Verteilung der Elektrizitäten über die anderen Paare hin zustandekommen. Endlich haben Bohnenberger und Munk unmittelbar nachgewiesen, daß die Firniß- und Lackschichten, die Jäger benutzt hat, beim Erwärmen die Elektrizität leiten.

Die trockenen Säulen haben nicht von Anfang an volle Wirkung. Entladet man einen ihrer Pole, so dauert es längere Zeit, bis man wieder das Maximum der Ladung an diesem Pole findet. Je stärker man die Säule vorher getrocknet hat, desto längere Zeit verstreicht bis zur Erreichung des Maximums. Denn die Schnelligkeit der Einstellung hängt von der Leitfähigkeit ab, die bei Austrocknung geringer ist. Zuletzt aber erhält man die gleiche Ladung wie vorher, weil die Natur des feuchten Leiters selbst und die Metalle sich nicht geändert haben, oder vielmehr insoweit, als sie sich nicht geändert

[1]) Jäger, Gilb. Ann. **49.** 53. 1815; **50.** 214. 1815.

haben. Aus dem schon Mitgeteilten folgt, daß Erwärmen einer Säule je nach ihrem Feuchtigkeitszustand und je nach dem der Umgebung ihre Wirksamkeit erhöhen oder verringern kann.

Messungen der Elektrizitätsmengen, die von trockenen Säulen geliefert werden, verdankt man RIECKE[1]).

B. Die nicht trockenen Säulen.

Die wichtigste Eigenschaft der galvanischen Elemente ist die Konstanz ihrer Wirkung, um so mehr, als ihre Stärke an und für sich heute nicht entfernt mehr die Rolle spielt wie früher. Die ersten Elemente, die man konstruierte, so die VOLTAsche Säule, waren ausgesprochen inkonstant. Denn die chemischen Veränderungen an der Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolyt mußten die Kontaktpotentialdifferenzen verändern und pflegen sie nach dem allgemeinen Prinzip des Erlahmens abzuschwächen. Das Erlahmen rührt ganz allgemein gesprochen daher, daß das Gebilde sich mit der Zeit im allgemeinen aperiodisch einem Endzustand nähert. Im speziellen hat man zwei Ursachen zu unterscheiden, die die Ströme schwächen. Einmal pflegt sich am negativen Pol Wasserstoff abzuscheiden und ihn dadurch elektromotorisch dem Zink ähnlicher zu machen. Ferner bedeckt der Wasserstoff als Gas zum Teil die Metallplatte des negativen Pols und erhöht dadurch den Widerstand im Element. Da nun die Abnahme der elektromotorischen Kraft und die Erhöhung des Widerstands in gleichem Sinne wirken, so wird durch beide der Strom geschwächt. Die erstgenannte Wirkung nennt man Polarisation (siehe dieses). WOLLASTON suchte sie durch Vergrößerung des negativen Pols zu verringern. Man muß sie aufheben durch Fernhalten des Wasserstoffs und muß ferner Widerstandsänderungen im Element bekämpfen, wenn man ein konstantes Element bekommen will. Es ist klar, daß es sich nur deshalb um Entfernung gerade von Wasserstoff handelt, weil die Flüssigkeit in den Elementen wäßriger Natur ist.

Die Mittel, die den Wasserstoff fernhalten, also die Polarisation beseitigen, nennt man Depolarisatoren. Sie sind ihrer Natur nach Oxydationsmittel und um so wirksamer, je schneller sie ihren Sauerstoff oder ihr Halogen oder einen anderen H_2 substituierenden Stoff abgeben. Denn um so schneller darf der stromliefernde Vorgang gehen, ohne daß Wasserstoff dem Depolarisator entgeht. Nun wirken feste Oxydationsmittel — die wegen der Eintauchung in die wäßrige Elementenflüssigkeit nicht in Wasser stark löslich sein dürfen — naturgemäß träger und deshalb sind sie nur bei solchen Elementen zu brauchen, die nur zu kurzer Entnahme schwacher Ströme Verwendung finden. Der wichtigste und zugleich einer der längst bekannten Depolarisatoren der Art ist das Mangansuperoxyd, der Braunstein. Seiner Unlöslichkeit entsprechend arbeitet er langsam. Löslicher und wirksamer ist das Kupferoxyd, das in den sog. Cupronelementen angewandt wird. Endlich läßt sich noch das Bleisuperoxyd hierherstellen, das in den Akkumulatoren als ausgezeichneter Depolarisator dient und das Nickeloxyd, das im EDISON-Akkumulator reduziert wird. Die drei letztgenannten Stoffe haben den großen Vorzug, daß sie bei ihrer Wirkung nur in unbedeutenden Mengen in Lösung gehen und deshalb die Leitfähigkeit der Lösungen und damit den inneren Widerstand der Elemente nur unbedeutend ändern. Die gasförmigen Depolarisatoren, vor allem der Sauerstoff der Luft, können ohne besondere mechanische Kunstgriffe nicht ausreichend schnell in großen Mengen an den positiven Pol gebracht werden, sind also fast nur für Schwachstromelemente zu benutzen, wenn man nicht

[1]) E. RIECKE, Gött. Nachr. 1883. 141.

der Flüssigkeit stark wirkende Überträger von Sauerstoff beifügt. Aber deren hat man nicht viele. Die flüssigen Depolarisatoren sind am wichtigsten für diejenigen galvanischen Elemente, von denen man größere Stromleistungen verlangt. Dafür haben sie den Nachteil, daß sie im allgemeinen schlechter leitende Produkte geben, also durch Leitfähigkeitsverschlechterung ihren Nutzen zum Teil wieder aufheben. Dahin gehört vor allem die Chromsäure, die im Bunsenschen Chromsäureelement und die Salpetersäure, die im Bunsenschen und im Groveschen Element benutzt wird und auch schon in der allerersten gut konstanten Kette, der von Becquerel,[1]) benutzt worden war. Die letztere, die der Erfinder Sauerstoffelement nannte, bestand aus zwei Platinplatten, von denen die eine mit feuchtem Ätzkali, die andere mit Salpetersäure bedeckt war. Ein radikales Mittel, Polarisation zu verhindern, besteht endlich darin, Lösungen zu verwenden, die am positiven Pol überhaupt keinen Wasserstoff abscheiden, und eine solche ist beispielsweise die des Kupfersulfats, die im Daniell-Element die vorzügliche Konstanz bewirkt.

Dem zweiten Übelstand der Elemente, ihrer Inkonstanz infolge von Leitfähigkeitsänderung, sucht man dadurch auszuweichen, daß man die Zusammensetzung der Lösungen im Element so unveränderlich wie möglich hält. Verwendung unlöslicher (Oxyde) oder ihre Konzentration nicht ändernder (gesättigte Kupfersulfatlösung mit Kristallen) Depolarisatoren einerseits, Verhütung unproduktiver Auflösung des negativen Pols (meist Zink), etwa durch Amalgamierung andererseits bringen diesem Ziele näher. Wenn freilich das negative Metall ganz aufgelöst oder die es umgebende Flüssigkeit mit ihm gesättigt ist, so daß weiteres Salz auf ihm ausfällt, so ist Konstanz nicht mehr möglich.

Der Zweck der galvanischen Elemente bestimmt die Prinzipien, wonach man sie auswählt. Für kurze und schwache Ströme oder für beides genügen inkonstante. Für die meisten anderen Zwecke sind konstante unentbehrlich. Braucht man starke Ströme, so kann man das bei nicht sehr konstanten Elementtypen durch Vergrößerung der Metallflächen darin erreichen, oder, wie wir sahen, dadurch, daß man mehrere Elemente parallel schaltet, was ja einer Vergrößerung der Platten gleichkommt. Ferner stelle man dann die Platten nahe zusammen. Alle diese Faktoren verkleinern den inneren Widerstand der Elemente. Ein zweites Mittel liegt in der Erhöhung der elektromotorischen Kraft. Man erreicht sie am wirksamsten durch geeignete Wahl des Stoffes, aus dem die beiden Platten bestehen. Die beiden Pole müssen solche Metalle sein, die möglichst weit in der Spannungsreihe auseinanderstehen, und in Rücksicht auf die Kostspieligkeit wählt man dabei Magnesium, Aluminium, Zink, Blei als negative, Braunstein, Platin, Kohle, Silber und Kupfer als positive Platten. Die Flüssigkeit übt nur wenig Einfluß aus. Ihre Menge darf nicht zu klein sein, weil ihre Zusammensetzung sonst zu rasch sich ändert, aber auch nicht unnötig dicke Schicht ist zu wählen, weil das immerhin den Strom, wenn auch nicht die Spannung, schwächt. Die Handlichkeit ist oft wichtig, ferner, daß das Element leicht zu transportieren ist. Dabei ist dann ätzende Säure oder übler Geruch ein Hindernis. Diese letzteren Rücksichten bestimmen weitgehend die äußere Form und technische Ausführung der Elemente im einzelnen.

Die äußere Form hängt wesentlich davon ab, ob der Typus des Elements eine dauernde Zusammenstellung verträgt, ohne unproduktive Vernutzung. Der alte säulenförmige Aufbau von Voltas Zeiten wurde bald verlassen, außer bei den trockenen Säulen. Stellenweise baute man auch die Säulen aus großen, flachen Tassen auf, ähnlich den heutigen photographischen Entwicklungsschalen, um recht geringe innere Widerstände zu bekommen. Oder man schloß die

[1]) A. C. Becquerel, Ann. Chim. Phys. **23**. 244. 1823.

beiden Polplatten längs an ein befeuchtetes Stäbchen, so daß das ganze Element Stabform annahm. Oder endlich, man baute, wenn die Gefahr unproduktiver Vernutzung vermieden werden sollte, Tauchelemente und Tauchbatterien oder Trogbatterien. Hier waren die Polplatten an einem gemeinsamen Träger befestigt, an dem sie aus dem oder den Gefäßen mit der stromerregenden Flüssigkeit herausgehoben wurden, wenn man der Batterie nicht bedurfte, und die andererseits zum Gebrauch der Elemente eingesenkt wurden. Dabei macht es nicht viel aus, ob man etwa für 20 Paare Polplatten nur ein Gefäß, einen Trog verwendet oder ob man für jedes Paar einen einzelnen Becher nimmt. Denn die Nebenleitung von einem Paar zum anderen macht in der Flüssigkeit wenig aus, da ihr Widerstand sehr groß ist im Verhältnis zu dem der Metalle.

Die verbreitetste Form ist die des galvanischen Bechers. Meist aus Glas, Porzellan oder Ebonit oder aus dem Metall des einen Pols hergestellt, enthält er die Flüssigkeit. Sie kann entweder nur eine sein. Dann ist der andere Pol oder beide in sie eingestellt in Form von Stäben (vor allem die positive [Zn-] Elektrode, die wegen der Polarisation kleine Oberfläche haben soll im Verhältnis zur anderen) oder Gebilden großer Oberfläche (bei der negativen Elektrode bevorzugt, siehe oben), wie Platten, die eben oder gerollt, zylindrisch oder spiralig angeordnet sein können, stehen oder liegen können im Becher oder auch an seinen Rand gehängt sind und eventuell nicht tief eintauchen. Zuletzt sind auch Kreuze und andere Formen angewendet worden und schließlich vor allem bei den Oxyden (CuO, PbO_2, MnO_2) Briketts oder lockere Massen. Die Briketts wieder können im einen Falle nur an die negative Elektrode angepreßt sein oder gleich bei der Herstellung um sie herumgepreßt worden sein.

Die Stromentnahme geschieht bei Metallpolen einfach durch angeschraubte oder noch besser angelötete Drähte und diese Stellen sind gut zu schützen und rein zu halten, weil hier, abermals infolge elektromotorischer Wirkungen, starke Korrosion stattfindet. Dicke Metallzylinder umzieht man mit einem rohrschellenartigen breiten Kupferband, das an der Schlußstelle durch Schrauben festgezogen wird. So wird ein leicht abnehmbarer Kontakt erzielt, der doch nicht zu bedeutenden Übergangswiderständen Anlaß gibt, wenn man ihn leidlich reinhält und festpreßt. Bei Kohlezylindern, Magnetit oder anderen ausreichend festen Oxydelektroden kann man ebenso verfahren, muß aber hier wegen der Porosität die Elektrode oft abfeilen oder erhitzen und oftmals auswässern, wenn die Gefahr besteht, daß sie durch schlechtleitende, wenig lösliche Stoffe, die darin auskristallisieren, verstopft oder gar zersprengt werden.

Das Auswässern der porösen Körper ist ebenfalls unerläßlich, wenn mehrere Flüssigkeiten im Element vorhanden und durch poröse Scheidewände getrennt sind, wie etwa durch tierische Blase, Gewebe oder Wände und Zylinder aus Ton, Korund, Asbest oder anderem Material. Alle diese Scheidewände faßt man unter dem Namen Diaphragmen zusammen, und sie bilden, wie bei der Elektrolyse, einigermaßen einen wunden Punkt auch bei den Elementen.

Die schädliche Anhäufung von Produkten der galvanischen Arbeit im Element ist auch manchmal dadurch bekämpft worden, daß man die Flüssigkeit dauernd oder periodisch erneuerte, etwa mittels Durchfluß.

Der positive Pol der meisten Elemente besteht aus Zink und ist stets gut amalgamiert zu halten.

Sollen Elemente heute praktischen[1]) Zwecken dienen, so stellt man im allgemeinen folgende Anforderungen an sie:

Widerstandsfähig gegen Erschütterungen dürfen sie weder Flüssigkeit noch Gase abgeben, sollen geringes Gewicht haben und wenig Raum beanspruchen.

[1]) J. Zacharias, Galvanische Elemente der Neuzeit. Halle a. S., Knapp, 1899 (132 S.).

Vor allem sollen sie sich im Ruhezustand nicht verändern, weder in sich, noch etwa durch Rosten der Polklemmen.

Ihre elektrischen Eigenschaften sollen folgende sein: Gleiche Leistung von Zelle zu Zelle. Schnelle Erholung der Spannung nach Gebrauch. Ihr Wert soll möglichst hoch sein, doch läßt sich hierin nicht viel erreichen, weil doch die meisten Elemente nicht wesentlich mehr als 2 Volt liefern. So ist die Hauptforderung, daß die Elemente möglichst große Stromstärken zu entnehmen gestatten, ohne geschädigt zu werden, oder wesentlich an Wirkung abzunehmen. Das wird einmal durch hohe Spannung, zweitens durch geringen inneren Widerstand erreicht.

Man kann die Forderungen zum Teil in Zahlen fassen: 15—75 Amperestunden soll eine Zelle mittlerer Größe in maximo abgeben können (= Stromkapazität der Zelle).

Die Klemmenspannung soll bei offenem Stromkreis etwa 1 Volt sein bei Kupfer-Zink-Elementen, 1,45—1,6 bei Kohle-Zink-Elementen (andere kommen praktisch kaum in Betracht). Die letzteren sollen bei Kurzschluß eine Stromstärke von 4—15 Ampere liefern, wenn sie sog. „Trocken"elemente sind, sonst bis 25 Ampere. Bei Dauerbelastung kann man die üblichen Zink-Kupfer-Elemente (Meidinger usw.) nur mit höchstens 0,1, Leclanché- und ähnliche Elemente und die meisten Trockenelemente mit 0,2—0,3, sehr gute Trockenelemente für kurze Zeit und Kupferoxydelemente größter Ausführung mehrere Stunden lang mit 0,5, Chromsäure- oder ähnliche Elemente mit sehr aktiven chemischen Mitteln mit ein bis mehreren Ampere belasten.

Haltbarkeit der Elemente.

Trotzdem halten wenige Elemente lange ohne Wartung den Dienst aus. Mit am längsten ist das Kupferoxydelement zu brauchen, jahrelang, wenn man nur ab und zu den Zinkpol erneuert und frisches Ätzkali zugibt. Leclanché-Elemente bleiben ebenfalls jahrelang gut. Ab und zu sind die Zinke zu reinigen oder zu erneuern und ebenso die Flüssigkeit. Zuletzt freilich ist auch der Braunstein verbraucht und durch neuen zu ersetzen, was dann schon beinahe einem neuen Element gleichkommt. Wirklich regenerierbar sind nur ganz wenige Elemente, z. B. eben das genannte Kupferoxydelement, gar nicht die Trockenelemente.

Die Haltbarkeit wird geschädigt durch zu hohe Beanspruchung. Eine solche kann eintreten, falls man Elemente sehr verschiedenen inneren Widerstands parallel schaltet. Daß auch Hintereinanderschaltung in diesem Fall unzweckmäßig ist, versteht sich von selbst.

Die Einteilung der zahllosen, heute — hinsichtlich ihrer Eigenschaft als Stromquellen — größtenteils nur noch historisch interessanten galvanischen Elemente kann nach verschiedensten Grundsätzen erfolgen. Konstanz und Inkonstanz ist praktisch wichtig, die Scheidung danach nicht scharf. Wichtiger ist die Einteilung nach der Zahl der Komponenten und ihrer Art.

Vereinigt man nur metallische Leiter, so erhält man keine Stromquelle nach dem Voltaschen Spannungsgesetz. Kombiniert man eine Flüssigkeit und ein Metall, so kann man merkwürdigerweise elektrische Differenzen bekommen, obwohl man doch nach der Symmetrie denken sollte, daß die Differenz Metall-Flüssigkeit kompensiert ist durch die Differenz Flüssigkeit-Metall. Dies wäre auch richtig, wenn die Gestalt des Metalls keinen Einfluß übte. Zamboni[1]) und Ermann[2]) haben aber gezeigt, daß man durch Aufbauen von Elementen aus einer Flüssigkeit und zwei verschieden geformten Polen aus

[1]) G. Zamboni, Gilb. Ann. 60. 170. 1819.
[2]) P. Ermann, Gilb. Ann. 64. 56. 1820.



dem gleichen Metall Ketten erhalten kann, die einen, wenn auch sehr schwachen Strom liefern. Freilich widersprechen sich die Ergebnisse der beiden Forscher zum Teil hinsichtlich der Richtung der Ströme. Zinnspitzen gegen Zinnplatten gestellt liefern nach ZAMBONI positive, nach ERMAN negative Elektrizität.

Die Elemente aus zwei Flüssigkeiten und einem Metall sind zwar wissenschaftlich von hohem Interesse, aber als Stromquellen kommen sie heute nicht mehr in Betracht. Die BECQUERELsche Sauerstoffkette aus Platin, Kali und Salpetersäure wurde schon angeführt.

Es bleiben also, da die zweigliedrigen Elemente Metall-Metall unmöglich, die zweigliedrigen Metall-Flüssigkeit unsicher und die dreigliedrigen Metall-Flüssigkeit-Flüssigkeit unbrauchbar sind, nur noch übrig: Dreigliedrige Metall-Flüssigkeit-Metall und viergliedrige Metall-Flüssigkeit-Flüssigkeit-Metall. Diese beiden Klassen sollen jetzt in ihren wichtigsten Typen betrachtet werden. Daran sollen sich die Elemente anschließen, worin bei gewöhnlicher Temperatur feste Leiter zweiter Klasse enthalten sind, also die Ketten mit geschmolzenen Salzen. Es wird dann das „Element der Zukunft" (?) folgen, das Brennstoffelement in seinen verschiedenen Typen und endlich die Gaselemente und diejenigen anderen, denen theoretische Wichtigkeit zukommt.

a) Elemente mit einer Flüssigkeit.

Da meist Zink den positiven Pol bildet [Magnesium ist kostspielig, wirkt stärker[1])], so wird die Verschiedenheit der Elemente bestimmt vor allem durch den anderen Pol, dann durch die Flüssigkeit, endlich durch die Depolarisationshilfsmittel.

Zink-Kupfer-Elemente. Reines Zink und reines Kupfer dienten seit VOLTA lange Zeit als Pole, so bei ihm, CRUICKSHANK[2]), HARE[3]), WOLLASTON[4]), OERSTED[5]), OFFERSHAUS[6]), MÜNCH, FARADAY[7]), YOUNG[8]), SCHMIDT[9]) u. a.[10]) WOLLASTON hüllte die Zinkplatte in Kupfer ein, um jedem Teile des Zinks Kupfer gegenüberzustellen und so den Zinkverbrauch produktiver zu machen. Dadurch wurde gleichzeitig das Element konstanter wegen der Verteilung der Polarisationsstoffe auf größere Flächen (siehe oben). Den unproduktiven Zinkverbrauch hat erst STURGEON[11]) fast ganz beseitigt durch die Einführung der Amalgamierung[12]). Als Flüssigkeit diente in allen diesen Ketten Salzwasser oder sehr verdünnte Säure. Die Amalgamierung ist nur im letzteren Falle nötig und wird so ausgeführt, daß man mit einem Leinwandlappen oder einer Stahlbürste das Quecksilber in die mit Säure befeuchtete Zinkplatte einreibt. Schneller erreicht man meist den Zweck durch bloßes Eintauchen des Zinks in eine saure Quecksilberlösung.

---

1) BULTING, Compt. rend. **61.** 555. 1863. — HEIM, Elektrotechn. Ztschr. **8.** 472. 1887; Beibl. **12.** 206.

2) CRUICKSHANK, Nichols Journ. **4.** 223; Gilb. Ann. **7.** 99. 1801.

3) HARE, Annals of Phil. (5) **1.** 329; Ann. de chim. et de phys. **20.** 314. 1822; Gilb. Ann. **71.** 126.

4) WOLLASTON, Thomsons Journ. **6.** 209. 1815; Gilb. Ann. **54.** 1. 1816.

5) OERSTED, Schweigg. Journ. **20.** 209. 1818.

6) OFFERSHAUS, Gilb. Ann. **69.** 198. 1821.

7) FARADAY, Exp. Res. Ser. X. § 1124. 1835.

8) JAMES YOUNG, Phil. Mag. (3) **10.** 241. 1837; Pogg. Ann. **40.** 624.

9) G. G. SCHMIDT, Gilb. Ann. **72.** 2. 1822.

10) VAN MELSEN, Inst. 1841. 164.

11) STURGEON, Pogg. Ann. **40.** 628. 1837; Researches 1830; Phil. Mag. (3) **10.** 244. 1837.

12) MASSON, Ann. de chim. et de phys. **60.** 334. 1835. — LIEBIG, Ann. d. Chem. u. Pharm. **29.** 111. 1839. — BERGEAT, Compt. rend. **47.** 273. 1858. — GIBSONE, Dingl. Journ. **179.** 325. 1866; Polyt. Zentr. 1865. 1080; 1866. 349. — DEMANCE, Compt. rend. **65.** 1086. 1867; Dingl. Journ. **187.** 473. 1868. — v. WALTENHOFEN, Dingl. Journ. **188.** 282. 1868.



Steht das Zink in einem Diaphragma, so braucht man nur einige Tropfen Quecksilber auf den Boden zum Zink zu gießen, so bleibt es von selbst dauernd amalgamiert. Kemp[1]) hat flüssiges, Reynier[2]) festes Zinkamalgam benutzt.

Die Depolarisation in diesen Ketten[3]) ist sehr unvollkommen. Deshalb muß an der Kupferplatte für größere Oberfläche gesorgt werden oder für eine oxydierende Wirkung[4]). Die erste Verbesserung wurde von Poggendorff[5]) bewirkt, der das Kupfer durch Benutzung in einem Daniellschen Element in saurer Kupfersulfatlösung mit einem pulverförmigen Überzug versah. Man kann auch je zwei Kupferplatten in verdünnte Schwefelsäure stellen und die Ströme eines Induktoriums hindurchleiten. Oder man taucht die Platten in Salpetersäure[6]), spült sie dann sogleich in Wasser ab, oder man erhitzt sie an der Luft bis zum Verschwinden der Anlauffarben. Oder endlich, wie schon Davy[7]) angab, man taucht die Platten in verdünnte Salpetersäure als Elementflüssigkeit. Fechner[8]) hat zum selben Zweck die Kupferplatten auf der den Zinkplatten zugewandten Seite mit Schwefelnatrium bestrichen, oder besser mit Salmiaklösung, wodurch sich dann beim Liegen an der Luft Chlorkupfer bildete. Dies oder das mittels Schwefelnatrium gebildete Schwefelkupfer löst sich dann langsam in der Flüssigkeit und daraus schlägt sich dann bei der Tätigkeit des Elements Kupfer nieder anstatt Wasserstoff. Bewegte Elektroden haben Mocenigo[9]), Skene und Kühmaier[10]) eingeführt. Die Kupferscheiben ragten teilweise aus der Flüssigkeit heraus und rotierten in ihrer eigenen Ebene. Dadurch wird immer neuer Sauerstoff in die Flüssigkeit gebracht und so einige Depolarisation bewirkt. Man hat auch wohl, wie Wunderlich-Eisele[11]), die Metallplatten mit radialen Rippen versehen und daran einen Zwischenkörper, wie Tuchlappen, sich anlegen, die Flüssigkeit aber durchfließen[12]) lassen. Alle diese Hilfsmittel sind unvollkommen.

Hierher gehört auch die Pulvermachersche Kette, Holzstäbe, auf die je ein Kupfer- und ein Zinkdraht aufgewunden und die mit Essigsäure oder ähnlichen Flüssigkeiten getränkt und durch gelenkige Drähte zu langen Ketten vereinigt sind. Sie wirken stärker, wenn man sie in Tröge mit der Flüssigkeit taucht, sind aber schon ohne das wirksam.

Erst als man den negativen Pol aus einem Oxyd herstellte, waren die Elemente mit nicht oxydierenden Flüssigkeiten zu brauchen. Am nächsten lag Kupferoxyd, das Lalande[13]) einführte. Entweder wurde eine Kupferplatte in Kupferhammerschlag (CuO) eingestellt oder Agglomerate von Kupferoxyd mit Magnesiumoxychlorür oder andere Agglomeratplatten dienten als nega-

---

[1]) Kemp, Sturgeons Annals of Elektric. **1.** 81.

[2]) Reynier, El.-Ztschr. 1885. **54.**

[3]) Wilkinson, Tillochs Phil. Mag. 105; Gilb. Ann. **36.** 361. 1810. — Children, Phil. Trans. 1809. 32; Gilb. Ann. **36.** 364. — Bagration, Archives **4.** 158; Institut 1844. 65.

[4]) A. Volta. Gren N. Journ. **2.** 144, 1795.

[5]) J. C. Poggendorff, Pogg. Ann. **51.** 384. 1840.

[6]) Davy, Gilb. Ann. **8.** 11. 1801.

[7]) Davy, Phil. Trans. 1808. 3; Gilb. Ann. **31.** 117. 1809.

[8]) Fechner, Maßbest. 62. 1831.

[9]) Mocenigo, Rivista Scient. Industr. **13.** 236. 1881; Beibl. **5.** 609.

[10]) Skene und Kühmeier, El. Ztschr. 1884. 234.

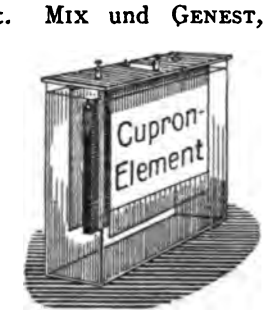
[11]) Wunderlich-Eisele, Centrbl. f. Elektrotechn. **8.** 827. 1886; Beibl. **11.** 461.

[12]) Bewegung der Lösungen und Lüftung siehe auch: Fabre de Lagrange, Compt. rend. **34.** 573. 1852. — Baudet, Anzeigen. Beibl. **10.** 628. 1886. — C. Rammelsberg jun., Centrbl. f. Elektrotechn. **8.** 770. 1886; Beibl. **11.** 270. — Carpentier, Compt. rend. **100.** 849. 1885; Beibl. **9.** 590. — Ponci, Natura **3.** 432. 1879; Beibl. **4.** 66. — Grenet, Mondes. **28.** 53. 1872. — Lewandowski, Centr.-Ztg. f. Opt. u. Mech. **6.** 281. 1885; Beibl. **10.** 187. — Reiniger, Polyt. Notizbl. **41.** 131. 1886; Beibl. **10.** 503. — Velloni, Polyt. Notizbl. **39.** 293. 1884; Beibl. **9.** 129. — A. Kühmaier und Wannieck, Ztschr. f. Instr. **5.** 145. 1885.

[13]) de Lalande, Compt. rend. **97.** 164. 1883; Beibl. **7.** 712. — d'Arsonval, Lum. electr. **9.** 533. 1883; Beibl. **8.** 44. — de Lalande. Elektrotechn. Ztschr. 1884. 233; Compt. rend. **112.** 1253. 1891.

tive Polplatten. Die ersteren erhält man durch Erhitzen einer zu Teig befeuchteten Masse von 5—10% $MgCl_2$ mit Kupferoxyd, die man zu Platten geformt hat. Die letzteren wurden durch Pressen eines feuchten Gemenges von Kupferoxyd und 4—5% Ton oder 6—8% Teer und nachfolgendes Erhitzen auf 600—700° oder bis auf Rotglut hergestellt. Sie sind porös und halten sich gut. Bedeckt man sie mit feinem Zinkpulver und hängt sie so in verdünnte Schwefelsäure, so werden sie oberflächlich zu Kupfer reduziert. Stromdurchgang wandelt schließlich die ganze Platte in poröses Kupfer um. Man hat sie dann nur auszuwaschen, wieder zu erhitzen und oberflächlich zu reduzieren, um sie wieder verwenden zu können. Als Flüssigkeit dient in diesen Elementen eine Lösung von etwa 30—40 Teilen KOH[1]) in Wasser. Man schützt diese Kalilauge durch eine Petroleumschicht vor der Kohlensäure der Luft.

Will man loses Kupferoxyd[2]) anwenden, so füllt man flache Kupfertassen damit an und legt darüber isoliert die Zinkelektrode. Bei diesem Element hat man statt des letzteren auch wohl Eisen benutzt. Mix und Genest, sowie Böttcher[3]) haben das Kupferoxyd in ein Eisengefäß gebracht, aber weder ihre Elemente, noch die Edisonsche[4]) Modifikation des Kupferoxydelements führten sich ein, ebensowenig das Trockenelement von Lalande, das anstatt Lauge ein Gemisch von ihr mit soviel Ferrosulfat enthält, daß ein steifer Brei von Hydroxyd entsteht. Die Regenerierbarkeit der Kupferoxydelemente schien aber so große Vorteile zu bieten, daß sie schließlich technisch brauchbar gemacht wurden. Das Cupronelement von Umbreit und Mathes[5]) stellt den heutigen Typus dar. Durch den Kautschukdeckel eines Glastrogs, der die Luftkohlensäure fernhält, geht die Führung einer Kupferoxydplatte, die von zwei Zinkplatten flankiert in 15—18%ige Natronlauge taucht, bei Stromlieferung reduziert wird zu Kupfer, jedoch leicht und schnell regeneriert wird dadurch, daß man die herausgenommene Platte einen Tag lang an einen trockenen warmen Ort stellt (Figur 171).



Figur 171.

Konstanten der Cupronelemente. E.M.K. = 0,8 Volt.

	Type I	Type II	Type III	Type IV
Stromabgabe (normal u. maximal)	1—2 Amp.	2—4 Amp.	4—8 Amp.	8—16 Amp.
Kapazität (Strommenge)	50 Amp.-Std.	100 Amp.-Std.	200 Amp.-Std.	400 Amp.-Std.
Innerer Widerstand	0,06 Ohm	0,03 Ohm	0,015 Ohm	0,0075 Ohm
Ätznatron (technisch rein), Menge zu einer Füllung	0,2 kg	0,4 kg	0,8 kg	1,5 kg
Größe in mm (lang, breit, hoch)	190:55:150	190:85:280	200:130:280	250:140:370
Gewicht ohne Füllung	1,5 kg	3,1 kg	5,3 kg	9 kg
Preis das Stück	5 M.	9 M.	16 M.	27 M.

Für schnelle Regeneration (40—50 Minuten) erhitzt man die Platten auf 140—150°. Vorher sind sie mit Wasser abzuspülen. Entsteht auf dem Boden der Becher ein graugelblicher Niederschlag, so ist die Flüssigkeit zu erneuern. Dazu kann man auch anstatt Natronlauge, wenn es auf den Preis nicht

[1]) de Lalande, Compt. rend. **112.** 1243. 1891; Beibl. **15.** 583.

[2]) Nebel, Exners Rep. **22.** 711. 1886; Beibl. **11.** 271. — van der Ven, Arch. du Mus. Teyler (2). **2.** 97. 1885; Beibl. **10.** 116. Edison, Elektrotechn. **11.** 377. 1890; Beibl. **14.** 1002.

[3]) E. Böttcher, Elektrotechn. Ztschr. 1892. 205; 1893. 636.

[4]) Edison, Elektrotechn. Ztschr. 1890. 377.

[5]) Umbreit und Matthes, Sep.-Abz. Leipzig 1894; El. Ztschr. **17.** 572. 1896. — E. Jordis, Elektrochem. Ztschr. **7.** 469. 1901.

ankommt, besser Kalilauge (28%ig) verwenden. Sie kristallisiert weniger leicht und die Platten sollen sich dann auch schneller regenerieren lassen. Die Lösung soll mindestens 1 cm hoch über die Platten reichen und wird mit Erdöl überschichtet, um Karbonatbildung zu verhindern. Nach 3—4maliger Füllung sind meist die Zinke zu erneuern. Sie nützen sich gleichmäßiger und weniger ab, wenn man der Lösung etwa 1% Natriumthiosulfat zufügt. Bei wachsender Verbrauchung des Elements sinkt die Spannung doch nur sehr langsam, so lange, bis alles Oxyd reduziert ist, was man an der hellroten Farbe erkennt. Ist ein Element frisch zusammengestellt, so beseitigt man zuerst durch kurzdauernden Stromschluß etwaiges Cuprihydroxyd.

Zink-Platin-Elemente. Anstatt Kupferoxyd als Depolarisator zu benutzen, kann man mit Vorteil auch Stoffe verwenden, die selbst zwar nicht Oxyde, aber doch kräftige Sauerstoffüberträger sind. Der erste wichtige Versuch dazu ist von Smee[1]) gemacht worden, der platiniertes Platin an Stelle des Kupfers einführte und es auch dazu noch wellenförmig krümmte, wodurch seine Oberfläche weiter vergrößert, der Polarisation also stark entgegengewirkt wurde. Statt der Platinplatte kann nach Tyer auch eine gerauhte Silberplatte dienen, im Interesse der Sparsamkeit. Es ist nötig, daß das Zink gut amalgamiert ist und daß die Polplatten nicht zu tief in das hoch zu wählende Gefäß hereinhängen. Sonst bleibt die schwere Zinksulfatlösung in der Umgebung der Elektroden und kann, wenn sie konzentrierter wird, elektrolysiert werden und Zink auf der Silberplatte abscheiden. Das Element ist früher im österreichischen Telegraphendienst sehr im Gebrauch gewesen. Eine bequeme Abänderung hat Ebner angegeben: Auf dem Boden eines Bechers Zinkstücke in Quecksilber, darüber 10%ige Schwefelsäure und dareingehängt eine platinierte Bleiplatte. Nach Münnich[2]) soll man es durch amalgamiertes Eisen ersetzen können ohne merkliche Minderung der elektromotorischen Kraft. Man amalgamiert das Eisen[3]) in verdünnter Schwefelsäure durch Reiben mit Sandpapier und einzelnen Tropfen Quecksilber oder durch Eintauchen in saure Quecksilberlösung mit Quecksilber darunter. Paterson[4]) hat das platinierte Silber durch platiniertes Eisen ersetzt, das man leicht erhält durch Eintauchen einer Eisenplatte in eine saure Lösung von Platin in Königswasser. Die Smee-Elemente gehören zu den kräftigsten und konstantesten der ältesten Typen.

Zinn-Platin-Element. Skinner[5]) hat das Zink durch Zinnamalgam ersetzt und wählte als Flüssigkeit Chromchloridlösung, die nach dem Gebrauch in der Kälte regeneriert wird. Das Element wird warm benutzt und wirkt da kräftig.

Zink-Eisen verwendet Laffargue[6]) in Kalilauge.

Zink-Kohle-Elemente. Das Kupfer hat den Nachteil, mit der Säure Verbindungen einzugehen, ferner, ist die Oberfläche nicht groß. Weiter außen in der Spannungsreihe steht die Kohle. Zuerst war die Schwierigkeit groß, sie in einer bequem zugänglichen und brauchbaren Form zu erhalten. Man verdankt Bunsen die erste brauchbare Vorschrift dafür, die er 1842 veröffentlichte. Koks und Steinkohle in geeignetem Verhältnis gemischt werden in Eisenformen erhitzt, dann mit Sirup getränkt, wieder erhitzt und so fort, bis eine ausreichend harte Masse erzielt ist. Das Produkt ist soweit porös, wie es dem Zweck der Depolarisation zuträglich ist, und leitet doch recht gut.

---

1) A. Smee, Phil. Mag. **16.** 315. 1840; Pogg. Ann. **51.** 375.
2) Münnich, Pogg. Ann. **67.** 361. 1846.
3) Poggendorff, Pogg. Ann. **50.** 263. 1840.
4) Paterson, Mech. Mag. **33.** 20; Repert. **8.** 3.
5) Skinner, Phil. Mag. (5) **39.** 444. 1895.
6) Laffargue, La Nature **27.** 285. 1899.

Seither sind sehr viele Verbesserungen an dem Verfahren angebracht worden. Die in den Gasanstalten entstehende sog. Retortenkohle, auch Retortengraphit genannt, ist ohne weitere Vorbereitung vorzüglich geeignet. Diese Kohlen sind fest und haltbar und die Befestigung der Ableitungen geschieht am besten durch Umgießen des Kohlekopfs mit Metall, Zink oder Blei oder durch elektrolytische Überziehung mit einem geeigneten Metall. Diese Metallköpfe muß man gut schützen, am besten wohl mit einem Guttapercha-[1]) oder Harzüberzug, damit die Säure keinen Zutritt hat. Den Teil unter dem Kopf tränkt man mit Paraffin und verhindert so das kapillare Aufsteigen der Flüssigkeit bis zum Metall. Die Polarisation ist in dem Element beträchtlich, wenn man Zink, Kohle und verdünnte Schwefelsäure wählt.

Wendet man Zylinder aus der BUNSENschen Kohle an, so wirkt der aus dem Schwefelkies der Kohle stammende Schwefel als Depolarisator[2]). Luftsauerstoff ist auf die verschiedenste Weise zum gleichen Zweck verwendet worden. So hat man die Flüssigkeit im Element in Sand oder Erde aufgesaugt und dadurch die Aufnahme von Luft beschleunigt. Schon früher war solche Aufsaugung benutzt worden, um die Elemente bequem transportabel zu machen. Ferner hat man die Kohle mit Kohlestücken[3]) umgeben und beides zusammen nur teilweise in die Flüssigkeit eintauchen lassen, um so ein „Atmen" der Kohle zu ermöglichen. WALKER versah 1857 die Kohle mit einem Platinüberzug. Ebenso arbeiten MAICHE und SATORY. Andere tränkten die Kohle etwa durch eine besondere Bohrung mit Salpetersäure[4]) oder stellten sie einige Zeit in diese Säure, ließen sie dann einen Tag in freier Luft stehen und bewirkten so durch die Reduktion der Säure zu salpetriger Säure die Bildung dieses sehr guten Depolarisators. Dann hat man andere Flüssigkeiten versucht: Salzwasser, was auch unamalgamiertes Zink nicht angreift, oder Ammoniaksalze, wie Ammoniumchlorid oder -sulfat, allein oder mit anderen Salzen gemischt, Alaun, endlich Zinkchlorid oder ein feuchtes Gemenge von festem Kochsalz und Magnesiumsulfat[5]). Auch hier hat man versucht, die Flüssigkeit durch die Elemente fließen zu lassen oder die Polplatten teilweise eintauchend in der Flüssigkeit zu bewegen. Diese Hilfsmittel bewährten sich alle nicht.

Die Depolarisation durch Metalloxyde war schon besser und manche der so entstehenden Elemente sind noch heute in allgemeiner Benutzung, in der Schwachstromtechnik, in der Telegraphie.

Die Elemente mit Kupferoxyd wurden schon besprochen. Am wichtigsten sind jedoch hier nicht sie, sondern die mit Mangansuperoxyd. Man hat zwar auch Bleisuperoxyd verwendet, so in dem Element von ROBERTS (amalgamiertes Zink, mit PbO_2 umgebene Kohle, Salzwasser mit etwas Natriumbichromat) zur Ausfällung von etwa gelöstem Blei. Der Depolarisator wird erhalten, indem man Mennige und Natriumpermanganat zu steifem Brei mit Salzsäure anrührt und in eine den Kohlenstaub enthaltende Form einträgt, wo er nach wenig Minuten erstarrt) und in dem von OSSIPOWITSCH (Kohle in Graphit-Bleisuperoxydgemisch, Zink, Ammoniumsulfatlösung), schließlich in dem von TOMMASI und RADIGUET[6] (Kohle in Bleisuperoxyd, Kohle, Salzwasser), aber alle diese haben sich nicht eingeführt. Bleisuperoxyd bei der Kohle zu verwenden, hat BEETZ angeraten, der diese Elemente und die mit

[1]) VLACOVICH, N. Cim. (2) **15.** 93. 1876.

[2]) MEIDINGER, Dingl. Journ. **148.** 360. 1856.

[3]) v. LEUCHTENBERG, Dingl. Journ. **98.** 25. 1845.

[4]) BÖTTGER, Pogg. Ann. **99.** 233. 1856; Frankfurter Jahresber. 1854—1855.

[5]) BÖTTGER, Dinglers Journ. **188.** 399. 1868; Mondes **16.** 395. 1868.

[6]) TOMMASI und RADIGUET, Cosmos Nr. 5. **9.** 236. 1885; Beibl. **9.** 590; Compt. rend. **99.** 129. 1884; Beibl. **9.** 128. — Ähnlich NÖLLNER, Polyt. Notizbl. **41.** 56. 1886; Beibl. **10.** 240. — ZENGER, Böhm. Archit.-Verein 1871. 15.

Mangansuperoxyd untersucht hat. De la Rive[1]) hatte den negativen Pol des Smee-Elementes mit gutem Erfolg mit Bleisuperoxyd umgeben und führte dann auch Braunstein zum selben Zweck ein, aber das Verdienst Leclanchés[2]) ist es, die Braunsteinelemente allgemein brauchbar gemacht zu haben. Nicht jedes Mangansuperoxyd ist zu brauchen dabei, vielmehr muß es am besten der Pyrolusit sein in Nadeln kristallisiert, denn dieser leitet gut. Man kann auch klein geschlagenes Material, allein oder mit Pulver oder mit Kohlestückchen gemischt zur Kohle einfüllen oder man drückt an die Kohle agglomerierte Zylinder von Braunsteinkohlegemischen an, die unter hohen Drucken aus Braunstein, Gaskohle und Schellack und zweckmäßig etwas Kaliumbisulfat hergestellt sind.

Der Elektrochemikerkalender von Neuburger empfiehlt: 40 Teile Braunstein, 52 Kohle, 5 Gummilack, 3 Natriumbisulfat gut gemischt und bei 100° 300 Atmosphären ausgesetzt. Carhart-Schoop geben an: 40 Teile grobkörniger Braunstein, 52 grobkörnige Retortenkohle, 5 Schellack, 3 Kaliumsulfat, 14 Tage lang in Form gepreßt zu glühen und ganz langsam abzukühlen. Nach dem Erkalten sollen die Preßstücke längere Zeit an der Luft liegen zwecks Oxydation.

Man kann auch die Kohle selbst mit einem solchen Gemisch umpressen. Ist der Depolarisator nicht fest genug, also nicht gepreßt, so muß eine poröse Zelle benützt werden oder das Zink wird hochgelagert. Als Flüssigkeit dient konzentrierte Salmiaklösung, am besten 25%ig. Das Zink ist amalgamiert und meist als Stab in einer Ausbuchtung des Gefäßes oder als Ring angeordnet. Die Bildung von Salzkrusten auf den Gefäßen und den Polkörpern versucht man auf verschiedene Weise zu verhüten (Kochsalz und Chlorzink, Glyzerin[3]), Calzidum usw.). Verdünnte Salzsäure oder ganz konzentrierte Salmiaklösung läßt die Kristalle gar nicht entstehen. Anfangs riecht das Element merklich nach Ammoniak. Wählt man zur Füllung verdünnte Schwefelsäure, so ist es viel kräftiger. Bei Entnahme nur schwacher Ströme ist es sehr konstant. Die Zinke werden bei stromlosem Zustand fast gar nicht verbraucht. Es ist auch hier (siehe oben) günstig, wenn die Flüssigkeit noch nicht entfernt bis zum oberen Ende des Kohle-Braunsteinkörpers geht. Nach Leclanché arbeitet der Depolarisator um so besser, je trockener er ist. Schäfer und Montanus[4]) nehmen Platten für beide Pole. Tyer, Marcus, Clark, Muirhead setzen die depolarisierende Mischung mit großer Oberfläche in besonderen Abteilungen der Becher kleinen Zinkpolen gegenüber, ebenso Binder. Beetz[5]) hat den Leclanché-Elementen für medizinische Zwecke geeignete Form gegeben, die nur den Nachteil hat, leicht zerbrechlich zu sein. In Probegläschen ragt von unten bis zu einem Drittel vom oberen Rand ein eingeschmolzener Platindraht, der ganz mit Pyrolusit- und Kohlestückchen umgeben ist. Oben steckt im Stöpsel ein amalgamierter Zinkstab. Flüssigkeit Salmiaklösung. Gaiffe hat die Kohle vertikal durchbohrt und die Bohrungen mit dem Braunsteingemisch ausgestopft, was kaum sehr zweckmäßig ist. Er wählt Chlorzinklösung, die den Vorteil hat, geruchlos zu

---

[1]) Electrician. **27.** 691. Elektrotechn. Ztsch. **12.** 95. 1891; Beibl. **16.** 79.

[2]) Leclanché, Compt. rend. **87.** 328. 1878. — Wolff, El. Ztschr. 1894. 123. — Friedländer, Centr.-Ztg. f. Opt. u. Mech. **20.** 97. 1899. — Ditte, Compt. rend. **116.** 812. 984. 1893; Ann. Chim. Phys. (7) **1.** 115. 1894. — Leclanché, Mondes **16.** 532. 1868; Dingl. Journ. **186.** 270. 1867; **188.** 96. 1868. — Leclanché, Compt. rend. **83.** 54. 1876. — Bender und Franken, Lum. électr. **27.** 247. 1885; Beibl. **12.** 266. — Gaiffe, Elektr. Ausst. Paris 1881. — Leclanché, Compt. rend. **83.** 1236. 1876. — Beetz, Münch. Akad. Ber. Math.-phys. Kl. 1873. 89; Pogg. Ann. **150.** 535. 1873. — Obach, Electr. Review 15. V. 1891; Beibl. **15.** 583. — Hitzig, Berl. klin. Woch. 1867. Nr. 48. — Müller, Pogg. Ann. **140.** 308. 1870. — Böttcher, Centrbl. f. Elektrotechn. **7.** 51. 1885; Beibl. **9.** 434.

[3]) Dieterich und Herkt, Elektrotechn. Ztschr. 1895. 685. 736.

[4]) Schäfer und Montanus, Elektrotechn. Ztschr. **11.** 137. 1890; Beibl. **14.** 391.

[5]) Beetz, Deutsch. Arch. f. klin. Med. **10.** 119. 1872.

arbeiten und Oxychlorid gut zu lösen.[1] BUSSE[2] benützt „Salmiakcalcidum“, das aus Calciumoxychlorid und Salmiak besteht, nicht eintrocknet oder kristallisiert und das Zink blank hält. GAIFFE hat auch wohl um den Kohlestab in ein Diaphragma abwechselnd 5 mm hohe Schichten von Kohle- und Braunsteinpulver geschichtet in derselben Flüssigkeit und behauptet, daß die Wirkung sehr konstant sei (?). HOWELL[3] empfiehlt Ammoniumsulfatlösung. Andere Typen des LECLANCHÉ-Elements siehe bei GERMAIN[4], REYNIER, BERLINER[5], L. WEBER[6] und BOUMANS.[7]

BEETZ[8] hat gezeigt, daß man nur grobes Kohle- und Braunsteinpulver brauchen kann. Feines Pulver, namentlich von Kohle ist unzweckmäßig.

Wenn die Ketten durch Absetzung von Ammoniumzinkchlorid (löslich in konz. NH_4Cl) mit der Zeit leiden, so hat man nur die Pole abzukratzen, etwas Salzsäure und eventuell feines Braunsteinpulver zuzusetzen, dann sind sie wieder brauchbar.[9]

Hierher gehören auch folgende Typen: Hydraelement: Aufgeschnittener Braunsteinzylinder, umgeben und ausgefüllt von einem Zinkzylinder; Gnomelement von SZUBERT: Mit Braunstein und Graphit umpreßte Kohle in Zinkzylinder; Reformelement, mit unterteilter Kohle, um ihr möglichst große Zinkoberfläche gegenüberstellen zu können. Ähnlich sind „Thor“, „Helios“, „Atlantic“, Sternkohleelemente u. a.

Bei den LECLANCHÉ-Elementen stört neben der Abscheidung der Zinksalze vor allem das über den Rand „Kriechen“, das man mit denselben Mitteln zu bekämpfen suchte, wie jene. So wurde vor allem auch das Salmiakcalcidum empfohlen (von der Chemischen Fabrik von BUSSE, Linden vor Hannover, als Gloriaerregersalz hergestellt) in 30%iger Lösung.

Endlich werden die Zinke in der Nähe der Lösungsoberfläche besonders stark angefressen. MÜLLER wies nach, daß der gelöste Luftsauerstoff dies bewirkt. Damit ist zugleich die Abhilfe gegeben.[10] Man taucht die Zinke vollständig ein und hüllt den herausragenden Teil isoliert ein, läßt auch die Isolation noch in die Flüssigkeit hinabreichen. Es ist nachgewiesen, daß auch im stromlosen und amalgamierten Zustand Zink gelöst wird in Salmiaklösung.

Die Bleisuperoxydelemente sind übrigens stärker, als die mit Braunstein und so hat man auch solche aufgebaut, die neben dem Bleisuperoxyd keine Kohle enthalten: So war das erste Bleisuperoxydelement von DE LA RIVE[11] mit Platinplatte (verdünnte Schwefelsäure), das von OSTER[12] mit Bleiplatte (verdünnte Schwefelsäure) versehen. Auch DONATI[13] überzog Blei mit dem Superoxyd. Es läßt sich aus Natriumplumbat abscheiden durch Elektrolyse oder wird als Paste aufgetragen, gemischt mit Wasser, Kochsalzlösung, Magnesiumsulfat. Oder man preßt zwischen Leinwand Lithanodplatten aus einem Gemisch von Bleioxyd mit Ammoniumsulfatlösung, verwandelt sie durch einen schwachen Strom in etwa 2 Tagen in Superoxyd und trocknet sie dann.

---

1) DIETRICH, El. Ztschr. 1895. 685. 736.
2) BUSSE, Elektrotechn. Ztschr. 1896. 769.
3) HOWELL, Elektr. Ausst. Paris 1881.
4) GERMAIN, Centrbl. f. Elektrotechn. **9.** 58. 1887; Beibl. **11.** 460.
5) BERLINER, Centrbl. f. Elektrotechn. **10.** 155. 1888; Beibl. **12.** 379.
6) L. WEBER, Spec. of Patents 1870. 1055.
7) BOUMANS, Dingl. Journ. **201.** 305. 1871.
8) BEETZ, Pogg. Ann. **142.** 585. 1871.
9) MÜLLER, Elektrotech. Ztschr. **10.** 294. 1889; Beibl. **13.** 711.
10) B. NEUMANN, Zeitschr. f. phys. Chem. **14.** 193. 1894.
11) DE LA RIVE, Arch. de l'electr. **3.** 112. 1843.
12) OSTER, Chem. Centrbl **12.** 127. 1881; Beibl. **6.** 248.
13) DONATI, Mem. di Bologna (4) **8.** 357; Beibl. **13.** 169.

Heute würde man statt ihrer die Akkumulatorenplatten[1]) nehmen, aber diese Elemente haben sich anscheinend gar nicht bewährt.

An flüssigen Depolarisatoren hat man zahllose versucht. Wirken sie gut, so greifen sie meist die Zinke viel zu stark an.

Am wichtigsten sind die Chromsäureelemente[2]), die schon Poggendorff[3]) empfahl. Zwei Kohleplatten, dazwischen eine heraushebbare amalgamierte Zinkplatte, in Chromsäurelösung. Die zu schützenden Metallteile sind mit Guttapercha überzogen. Das Element ist bei nicht zu dichten Strömen recht konstant und kräftig.[4]) Besser ist die von Reiniger angegebene Flüssigkeit: 50 g CrO_3, 70 g H_2SO_4, 1000 g Wasser. Ähnlich ist die Vorschrift von Bunsen, dessen Chromsäurekette heute noch benützt wird (1 g $K_2Cr_2O_7$, 2 g H_2SO_4, 12 g Wasser). Es wird darin beim Stromdurchgang Chromalaun gebildet durch die Reduktion der Chromsäure. Die Mischung enthält jedoch im Verhältnis hierzu noch einen Schwefelsäureüberschuß. Zahllose andere Mischungen mit meist nur angeblichen Vorzügen sind empfohlen worden. Bequem transportabel ist Loiseaus[5]) Gemisch. Hat die Amalgamierung der Zinke gelitten, so braucht man nur die Platten herauszuheben und ein mit Quecksilber und Säure gefülltes Gefäß über sie zu schieben. Erlahmt die Kraft der Kette, so genügt es meist, die Platten einen Moment herauszuheben und wieder einzusenken. Auf dem Zink lagert sich schließlich ein sehr schlecht leitender grüner Überzug ab von Chromoxyd. Partz[6]) vermeidet ihn, indem er 15 $ZnCl_2$, 15 NH_4 2 Cr_2O_7 in 100 Teilen Wasser statt der Bunsenschen Mischung verwendet. Dabei bildet sich dann zwar auch ein olivgrüner Niederschlag am Zink, aber er fällt leicht ab. Besser noch und billiger ist das Natriumbichromat, das dazu löslicher ist und von dem man im Verhältnis 9:10 weniger braucht. Ferner ist auch der Natriumchromalaun löslicher als der Kaliumchromalaun. Walter[7]) schreibt 150 g dieses Salzes, 150 g Schwefelsäure und 250—350 g Wasser vor. Reynier[8]) hat es zuerst vorgeschlagen. Steinmetz[9]) empfiehlt Salzsäure beizufügen. Grenet[10]), Ducretet[11]), Trouvé, Stöhrer, Chutaux[12]), Huggins und viele andere haben den Chromsäureelementen verschiedene Formen gegeben, unter denen wiederum die mit bewegter Flüssigkeit nicht fehlen, neben den schon besprochenen Tauchbatterien. Um die Säure nicht transportieren zu müssen, hat Puddot Kaliumchlorochromat angegeben.

Statt der Chromsäure versuchten Beetz und Koosen die Übermangansäure, die dann im Dunschen[13]) Kalielement Verwendung fand. Ein Kohlebecher ist zu zwei Drittel mit Kohlestückchen, zum letzten Drittel mit Per-

---

[1]) Siehe auch Laurent Cely, Elektrotechn. Ztschr. 1893. 230.

[2]) Landmann, Verh. d. Ver. f. Gew.-Elektr. 1888. — R. Bunsen und S. G. Wiedemann, Elektrizität **1.** 740ff.

[3]) Poggendorff, Pogg. Ann. **57.** 110. 1842.

[4]) J. Müller, Dingl. Journ. **205.** 104. 1872. — Delaurier, Bull. de la soc. d'encourag. 1871. 113; Dingl. Journ. **203.** 375. 1872. — Siebert, Elektrotechn. Ztschr. **11.** 104. 1890; Beibl. **14.** 391. — Voisin und Dronier, Bull. de la soc. d'encourag. 1873. 114; Dingl. Journ. **207.** 483. — Egger, Centrbl. f. Elektrotechn. **5.** 424. 1883; Beibl. **7.** 712. — Ponci, Mondes (3) **4.** 583. 1883; Beibl. **7.** 474. — Selwyn Lewis Harding, Amer. Journ. of Sciences (3) **33.** 61. 1887; Beibl. **11.** 547. — Landmann, Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewfl. Berlin 1888; Beibl. **13.** 94. — Hookogey, Lum. electr. **24.** 336. 1887; Beibl. **11.** 589. — Swan, Elektrotechn. Ztschr. **10.** 578. 1889; Beibl. **14.** 184.

[5]) Loiseau, Elektr. Ausst. Paris 1881.

[6]) Partz, Lum. electr. **3.** 168. 1885.

[7]) Walter, Jahrb. prakt. Chem. Neue Folge. **31.** 527. 1885; Beibl. **18.** 58.

[8]) Trouvé und Reynier, Compt. rend. **96.** 787. 838. 1048. 1883; Beibl. **7.** 546.

[9]) Steinmetz, Elektrotechn. Ztschr. **12.** 261. 1891; Beibl. **15.** 582.

[10]) Grenet, Bull. de la soc. d'encourag. 1871. 113; Dingl. Journ. **203.** 375. 1872.

[11]) Ducretet, Mondes **46.** 307. 1878.

[12]) Chutaux, Bull. de la soc. d'encourag. 113; 1871. Dingl. Journ. **203.** 375. 1872.

[13]) Dun, El. Ztschr. 1886. 220.

manganat in Kristallen gefüllt. Ein halb so langer Zinkzylinder ist am Rand des Gefäßes so aufgehängt, daß sein Abstand von Rand und Boden gleich ist. Kalilauge 1 : 3 ist Füllung. Das Element ist kräftig, das entstehende Zinkat soll noch elektrolytisch zum Verzinken verwertbar sein. Witthal empfahl Gemische von Permanganat mit Chromaten.

Gemische von Eisen -und Zinnchlorid füllt Pabst[1]) in seine Elemente, die aus Zink und mit Eisenoxyd präparierter Kohle bestehen.

Depolarisation durch die Halogene liegt nahe, bei ihrer großen Affinität zum Wasserstoff. Laurie[2]) hat Kohle und nicht amalgamiertes Zink in Jodjodkaliumlösung, Doat Kohle und Quecksilber oder Zinkamalgam in der gleichen Lösung, Mc Leod[3]) Kohle und amalgamiertes Platin in Jodzinklösung benützt. J. Regnauld ersetzte das Jod durch Brom oder Chlor, was sich als praktischer erwies. Koosen[4]) gießt auf ein am Boden des Gefäßes liegendes Platinblech Brom, füllt das Gefäß mit verdünnter Schwefelsäure, worein ein amalgamierter Zinkzylinder gehängt ist und behindert die Diffusion vom Brom zum Zink durch eine Tonplatte. Bei nicht zu großer Dichte der Ströme ist das Element gut konstant.[5])

Schwefel wird zur Depolarisation herangezogen in den Elementen mit Bunsenscher Kohle, in dem von Blanc[6]) (verkupferter Bleistab in Schwefelpulver, Kochsalzlösung, Zink) und von Savary (Kohle mit Kupfer und Schwefel, Salzwasser, Zink).

Wichtig ist endlich noch die Depolarisation durch Chlor in den Chlorsilberelementen, die fast gleichzeitig von Pinkus[7]) und Warren de la Rue und Müller[8]) konstruiert wurden. Die letzteren benützten Salmiaklösung, der erstere verdünnte Schwefelsäure oder Kochsalzlösung. Silber in Chlorsilber steht Zink gegenüber. Man hat so Batterien bis zu 15000 Elementen gebaut. Die Konstanz ist sehr gut. Auch Kali- oder Natronlauge (Skriwanoff) oder Zinksulfatlösung hat man für die Chlorsilberelemente benützt. Heraud hat Calomel um Kohle gehäuft und sie Zink gegenübergestellt in einer ammoniakhaltigen Salmiaklösung.

Endlich mag noch das Marié-Davy-Element mit Merkurisulfatlösung-Zinkkohle und das Chloratelement von Fitsch (Kalium- und Natriumchlorat mit Salmiaklösung gemischt) genannt werden. Andere Elemente mit einer Flüssigkeit sind zahlreich angegeben.[9])

---

1) Pabst, Centrbl. f. Opt. u. Mech. **7.** 222. 1886; Beibl. **12.** 266; D.R.P. Nr. 23994.

2) Laurie, Nature **23.** 279. 1881; Beibl. **5.** 681.

3) Lecky und Macleod, Chem. News. **48.** 231. 1882; Beibl. **6.** 688.

4) J. H. Koosen, Wied. Ann. **23.** 349. 1884. — Kugel, Inaug.-Diss. Jena 1889.

5) Warren, Dingl. Journ. **263.** 495. 1887; Beibl. **11.** 588. — Kugel, Elektrotechn. Ztschr. **9.** 116. 1888; Beibl. **14.** 391.

6) Blanc, Compt. rend. **60.** 656. 1865.

7) Pinkus, Pogg. Ann. **135.** 167. 1818.

8) C. Warren de la Rue und H. Müller, Pogg. Ann. **135.** 496. 1868; **157.** 290. 1876.

9) Matteucci, Arch. de Geneve. Nouv. Ser. **23.** 26. — Wolker, Lum. electr **25.** 95. 1887; Beibl. **11.** 724. — Duchemin, Compt. rend. **64.** 760. 1867. — Borchers, Dingl. Journ. **263.** 32; Beibl. **11.** 461. — Case, Proc. Roy. Soc. Lond. **40.** 345. 1886; Beibl. **10.** 629. — Barrett, Elektrotechniker **2.** 24. 1883; Beibl. **1.** 399. — Schanschieff, Lum. électr. **25.** 546. 1887; Beibl. **12.** 62; Dingl. Journ. **261.** 446. 1886; Beibl. **10.** 774. — Böttcher, Elektrotechn. 1887; Beibl. **12.** 62; Dingl. Journ. **261.** 446. 1886; Beibl. **10.** 774. — Böttcher, Elektrotechn. Ztschr. **12.** 350. 1891; Beibl. **16.** 31. — Faure, Lum. électr. **41.** 229. 1891; Beibl. **16.** 32. — Roberts und Sturgeon, Phil. Mag. **16.** 142. 1840; Pogg. Ann. **49.** 532. — Dellmann, Schlömilchs Ztschr. **6.** 287; **10.** 86; Carls Rep. **1.** 63. 1866. — Böttger, Ztschr. d. Frankf. Ver. 1867. — Warren de la Rue, Phil. Mag. **10.** 244. 1837; Pogg. Ann. **43.** 228. — Desbordeaux, Institut. 1844. 258; Mech. Mag. **41.** 257. — Walker, Phil. Mag. (4) **18.** 37. 1859. — Maiche, La science pour tous. 1852. 292; ebenso Napoli. — Erhard und Vogler, Bull. de la soc. intern. des électric. **3.** 66; Beibl. **10.** 240. — Torregiani, Compt. rend. **62.** 851. 1866. — Kemp, Edinb. Journ. Oct. 1828. — Wheatstone, Phil. Trans. 1843. 309; Pogg. Ann. **62.**

Zuletzt ist der Trockenelemente[1]) zu gedenken, die beinahe alle zu den dreigliedrigen gehören und von denen ebenfalls zahllose Typen im Gebrauch sind. Sie sollen leicht transportabel sein, flüssigkeitsdicht und doch insoweit offen, daß sie den stets entstehenden Gasen einen Abzug bieten. Diese letzteren dürfen nicht aggressiv sein. In manchen Fällen umgeht man diese Schwierigkeit dadurch, daß man die Gase im Element absorbiert. Dabei dürfen die Stoffe im Element nicht auskristallisieren und die Lösungen darin sollen nicht trocken werden. Ein Zerbrechen der Becher darf nicht wesentliche Mengen Flüssigkeit frei machen. Deshalb pflegen die Flüssigkeiten in den Elementen aufgesaugt zu sein in den verschiedensten Substanzen, wie Gallerten oder sonstigen porösen und möglichst indifferenten Massen, wie Kieselguhr, Asbest, Glaswolle usw. Das älteste ist wohl das Chlorsilberelement von Skriwanoff, andere sind in der Anmerkung zusammengestellt.

Heute gangbare Typen sind u. a. die folgenden:

Bei fast allen Trockenelementen dient Braunstein als Depolarisator, bei Gassner[2]) Ferrihydroxyd, bei Hartmann und Braun[3]) anscheinend Bleisuperoxyd und Permanganat, bei Meinecke[4]) (Oerlikon) Chlorsilber. Elektrolyt ist meist Chlorzink oder Salmiak, auch Chlorkalk. Austrocknen und Kristallisieren pflegt man durch Chlorzink, Chlorcalcium oder Calcidum zu verhindern. Die Gasentwicklung — meist wird Ammoniak abgegeben — wird entweder im Element durch Absorbentien unschädlich gemacht [(Holzkohle[5]), Phosphorsäure[6])] oder häufiger durch ein kleines Bleirohr, das außerhalb des Kittverschlusses plattgequetscht ist, so daß nur ein feiner Spalt bleibt. Der Inhalt wird meist mit Wasserglas oder Gips verdickt. Dazu fügt man, zur Verringerung des inneren Widerstandes und zur Auflockerung, Aluminiumhydroxyd[7]), Asbest.[8]) Die Elemente von Hellesen[9]), Gassner[9]), Bender[9]), Jungnickel[10]), Graef[10]) und die Thorelemente[9]) haben sich bewährt. Das Verhalten der Hellesen-Elemente das dem anderer weitgehend gleicht, sei nach Versuchen der Phys. Techn. Reichsanstalt in nebenstehender Tabelle dargestellt.

Krehbiel[11]), Bidwell[12]), Uppenborn[13]), Epstein und die Phys. Techn. Reichsanstalt haben derartige Untersuchungen über die Trockenelemente angestellt. Als Urbild der Trockenelemente läßt sich schließlich die trockene Säule von Behrens ansehen.

b) Elemente mit zwei Flüssigkeiten.

Dieser verwickeltere Typus hat sich neben dem einfacheren dreigliedrigen deshalb halten können, weil es kaum ein Element unter diesen gibt, das ausreichend konstant ist, ohne durch Kostspieligkeit unbequem zu sein.

---

511. — Symons, Rep. Brit. Assoc. 1881. 557; Beibl. 9. 47. — W. Schmidt, Ztschr. f. Chem. 1869. 88. — Osann, Würzb. Verh. 6. 62. 1848. — Eisenmann, Dingl. Journ. 263. 540. 1887; Beibl. 11. 588. — Jablochkoff, Ztschr. f. Instr. 5. 450. 1885; D.R.P. Nr. 32399; Beibl. 10. 240; Centrbl. f. Opt. u. Mech. 5. 127. 1884; Beibl. 9. 48; Compt. rend. 100. 1214. 1885; Beibl. 9. 686. — Bennet, Chem. News. 45. 206. 1882; Beibl 6. 501.

[1]) Siehe Elektrotechn. Ztschr. und Patentschriften seit etwa 1890.
[2]) Gassner, D.R.P. 45251. 1887.
[3]) Elektrotechn. Ztschr. 1889. 445.
[4]) Meinecke, D.R.P. 52223. 1889.
[5]) Bender, D.R.P. 48695.
[6]) Vogt, D.R.P. 60868.
[7]) Wolff, D.R.P. 47164. 1888.
[8]) Oerlikon, D. R. P. 54251.
[9]) Krehbiel, El. techn. ZS. 1890. 422.
[10]) Uppenborn, El. techn. ZS. 1891. 538. 570.
[11]) Krehbiel, El. techn. ZS. 1890. 422.
[12]) Bidwell, El. techn. ZS. 1891. 547.
[13]) Uppenborn, El. techn. ZS. 1891. 538. 570.

Befund für 6 HELLESEN-Trockenelemente Type I (2,75 kg).

Zeit nach dem Einschalten	Entladen mit 0,20 Amp.		Geschlossen durch 5 Ohm		Geschlossen durch	
					10 Ohm	20 Ohm
	b	c	d	e	f	g
	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt
offen	1,58	1,58	1,51	1,50	1,53	1,51
15 Minuten	1,54	1,54	1,44	1,44	1,51	1,49
1 Stunde	1,50	1,50	1,40	1,41	1,49	1,48
8 Stunden	1,40	1,40	1,31	1,32	1,42	1,44
12 „	1,37	1,38	1,28	1,28	1,39	1,42
1 Tag	1,28	1,30	1,21	1,22	1,36	1,39
2 Tage	1,20	1,22	1,07	1,08	1,30	1,36
4 „	0,98	0,98	0,96	0,99	1,24	1,32
6 „	0,97	0,96	0,90	0,94	1,17	1,28
8 „	0,92	0,89	0,84	0,88	1,08	1,28
10 „	0,81	0,78	0,79	0,83	0,97	1,25
12 „	0,72	0,70	0,75	0,80	0,94	1,23
14 „	0,63	0,62	0,71	0,76	0,95	1,18
16 „	0,55	0,56	0,68	0,73	0,95	1,12
18 „	0,45	0,48	0,64	0,70	0,90	1,08
19 „	0,36	0,32	0,61	0,68	0,88	1,06
20 „	—	—	0,58	0,66	0,87	1,06
22 „	—	—	0,47	0,58	0,83	1,06
25 „	—	—	0,40	0,52	0,84	1,05
27 „	—	—	0,35	0,45	0,86	1,03
30 „	—	—	—	0,39	0,87	1,03
35 „	—	—	—	—	0,82	1,00
45 „	—	—	—	—	0,82	0,94
60 „	—	—	—	—	0,70	0,95
70 „	—	—	—	—	0,65	0,94

Befund für 6 HELLESEN-Trockenelemente Type II (1,50 kg).

Zeit nach dem Einschalten	Entladen mit 0,1 Amp.		Geschlossen durch 10 Ohm		Geschlossen durch	
					20 Ohm	50 Ohm
	b	c	d	e	f	g
	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt
offen	1,52	1,50	1,50	1,52	1,50	1,50
15 Minuten	1,49	1,47	1,45	1,50	1,48	1,48
1 Stunde	1,47	1,45	1,42	1,45	1,46	1,45
8 Stunden	1,38	1,37	1,32	1,35	1,39	1,44
12 „	1,35	1,35	1,29	1 32	1.38	1,41
1 Tag	1,31	1,30	1,23	1,27	1,35	1,39
2 Tage	1,25	1,21	1,09	1,16	1,31	1,37
4 „	1,04	1,00	0,96	0,99	1,24	1,33
6 „	0,87	0,87	0,93	0,94	1,13	1,34
8 „	0,84	0,88	0,88	0,89	1,03	1,31
10 „	0,74	0,82	0,86	0,87	0,99	1,31
12 „	0,76	0,78	0,84	0,85	0,98	1,29
14 „	0,71	0,71	0,79	0,82	0,98	1,28
16 „	0,64	0,64	0,76	0,78	0,94	1,26
18 „	0,56	0,57	0,74	0,77	0,91	1,25
19 „	0,47	0,48	0,72	0,75	0,89	1,25
20 „	0,32	0,35	0,67	0,73	0,89	1,22
22 „	—	—	0,58	0,66	0,89	1,20
25 „	—	—	0,52	0,61	0,85	1,18
27 „	—	—	0,44	0,54	0,91	1,16
30 „	—	—	0,38	0,43	0,88	1,13
34 „	—	—	—	0,40	0,87	1,10
37 „	—	—	—	—	0,83	1,08
40 „	—	—	—	—	0,83	1,05
45 „	—	—	—	—	0,78	1,02
60 „	—	—	—	—	0,54	1,02
69 „	—	—	—	—	0,39	1,01
70 „	—	—	—	—	—	1,01

Nicht immer sind die beiden Flüssigkeiten durch ein Diaphragma getrennt. Manchmal einfach durch verschiedenes spezifisches Gewicht und in diesem Sinn gehört manches der genannten Elemente (Dunsches Kalielement u. a.) auch hierher.

Am wichtigsten sind die Typen des Daniell-Elements, das zugleich beinahe das älteste ist unter den viergliedrigen.

Zink-Kupferelemente. Das Daniellsche[1]) besteht aus meist amalgamiertem[2]) Zink in verdünnter Schwefelsäure (5—10%, sonst leiden die Zinke zu sehr) und Kupfer in gesättigter[3]) Kupfersulfatlösung. Zink dient als massiver Zylinder, dem man Kreuz- oder Kreisquerschnitt gibt, Kupfer kann als dünnes Blech verwendet oder durch ein dünnes Bleiblech ersetzt werden. Denn letzteres überzieht sich doch alsbald mit Kupfer und wirkt dann als solches. Man füllt erst die Säure, dann das Kupfersulfat ein beim Zusammenstellen eines Daniellschen Bechers und wässert die Zellen (aus porösem Ton) häufig in reinem Wasser aus. Trotzdem pflegen sie oft durchwachsen zu werden von Kupfer und zersprengt[4]), worauf die Kupferlösung zum Zink tritt und sich dort zersetzt. Becquerel hat von vornherein Zinksulfatlösung eingefüllt anstatt verdünnter Schwefelsäure, die ja doch alsbald zu seiner Entstehung führt, statt Kupfersulfat benützte er das Nitrat[5].)

Dieselbe Lösung wählt Buff[6]), der aber Zinkamalgam dareintaucht, und durch Blase die beiden Lösungen scheidet. Siemens[7]) hat aus Papiermasse durch Behandlung mit Schwefelsäure und nachheriges Wässern und Pressen brauchbare Diaphragmen erhalten.[8]) Callaud[9]) hat auch Magnesiumsulfat anstatt Zinksulfat empfohlen. Die Bleiplatte anstatt der Kupferplatte stammt von Krüger[10]), und von Varley.[11]) Dies Element dient in der Deutschen Reichstelegraphie. Minotto[12]) hat die Lösungen durch Sand getrennt, indem er ihn auf die Kupfersulfatkristalle brachte und darauf die verdünnte Säure goß, legte auch wohl ein Pergamentblatt[13]) dazwischen. Tierkohle[14]) bewährte sich nicht. Das Diaphragma, die Quelle so vieler Störungen und Kosten, zugleich die des größten Widerstandes, haben Callaud[15]), Varley und Meidinger[16]) ganz vermieden, die die Lösungen nur durch die verschiedene Dichte trennen: Unten Kupfer in der schweren Kupfersulfatlösung, oben Zink in der leichteren Lösung von Zinksulfat, die sogenannten Gravitationselemente. Die häufigsten Typen von Meidinger[17]) sind die folgenden zwei: Ein kleines Gefäß mit Kupferring und

---

[1]) Wach, Schweigg. Journ. **58.** 33. 1830. — Daniell, Phil. Trans. **1.** 117. 1836; Pogg. Ann. **42.** 272.

[2]) Nicklès, Dingl. Journ. **127.** 436. 1853. — Lathrop, Centrbl. f. Elektrotechn. **8.** 415. 1886; Beibl. **10.** 713.

[3]) Niaudet, Pile électr. p. 92.

[4]) Place, Pogg. Ann. **100.** 590. 1857.

[5]) C. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. **41.** 22. 1829; Pogg. Ann. **42.** 282.

[6]) H. Buff, Ann. de Chim. et de Phys. **85.** 4. 1853.

[7]) Siemens und Halske, Pogg. Ann. **108.** 608. 1859.

[8]) Castelli, Elektr. Ausst. Paris 1881.

[9]) Callaud vgl. du Moncel, Kosmos **20.** 94. 1861. — Delong, Lum. électr. **33.** 446. 1889.

[10]) Krüger, Brix' Ztschr. **13.** 23. 1887; siehe auch Pincus, ebenda **14.** 218. 1867. — W. Thomson, Phil. Mag. (4) **41.** 538. 1871.

[11]) Varley, Journ. Tel. Soc. **10.** 452. 1882; Beibl. **6.** 390. 1882.

[12]) Minotto siehe Schwarz in Dingl. Journ. **171.** 235. 1864. — Colla, Mondes **4.** 550. 727. — Secchi, ebenda **5.** 516; Dingl. Journ. **185.** 113. 1867.

[13]) Jedlik, Tagebl. d. Naturforscherversamml. in Wien 1856. S. 56; Fortschr. 1856. S. 465.

[14]) d'Arsonval, Compt. rend. **91.** 284. 1880; Beibl. **4.** 897.

[15]) Callaud, Ann. Telegr. **1.** 46. 1858. — d'Amico, vgl. Brix' Ztschr. **14.** 219. 1867; siehe auch Mauri, Nuovo Studio sulle pile elettriche. Tipogr. Bernardoni di S. Rebecchini. Milano p. 146. 1881.

[16]) H. Meidinger, Pogg. Ann. **108.** 602. 1859; Dingl. Journ. **219.** 63. 1876.

[17]) Meidinger, Pogg. Ann. **108.** 602. 1859.

Röhre mit Kupfersulfatkristallen steht in größerem, das mit Zinksulfatlösung gefüllt den Zinkzylinder enthält. Oder es reicht in das kleine Gefäß der Hals einer umgekehrten Flasche, die mit Kristallen von Kupfersulfat gefüllt ist[1]) und zugleich die Verdunstung der Lösungen behindert. Die Leitung vom Kupfer ist durch Guttapercha isoliert. Statt Zinksulfat hat sich Magnesiumsulfat sehr bewährt. Die Diffusion des Kupfers hat man unschädlich zu machen sich bestrebt.[2]) Man legte dazu in einiger Entfernung über die Kupferplatte eine zweite, mit ihr verbundene, die beim Vordringen der Lösung bis zu ihr das Kupfer auf sich niederschlägt. Oder besser noch hängte man ein Stück Zink[3]) zwischen Kupfer und Zink in halber Höhe frei auf.

Hinsichtlich der Tonzellen der DANIELL-Elemente ist zu bemerken, daß sie dünn sein müssen, aber fest gebrannt. Die Durchwachsung mit Salz verhindert man durch häufiges Wässern, die mit Kupfer ist gefährlicher und wird auf folgendes zurückgeführt. F. PLACE hat gezeigt, daß die Verunreinigungen des Zinks als Metallschlamm sich in die Zinklösung begeben und bis zur Wand der Zelle, ja in sie eindringen, sobald sie fein genug sind. Gelangt jetzt Kupferlösung bis zu ihnen, so schlägt sich das Kupfer auf ihnen nieder, und weil damit ein kleines Lokalelement erzeugt ist, so wächst die Kupfervegetation gegen das Kupfer hin weiter und bildet unter Umständen Äste, die den Ton zersprengen. Stellt man das Zink frei in die Mitte der Zelle, so daß der Schlamm nur auf den Boden fällt, bewegt man also die Zelle nicht stark dabei und hat man vorher den Boden der Zelle mit Paraffinwachs oder derartigem getränkt, so bleibt die Schädigung aus. Man hat auch wohl den Boden der Zellen glasiert, aber dabei ist ein wiederholtes Brennen der Zylinder nötig; das macht die Zellen zu dicht und erhöht so den Widerstand zu sehr. Man hat ferner auch Zellen aus Nitrozellulose, Pergament, Packpapier, Leder, Blasen, Gips, mit Schwefelsäure ausgekochtem Ahornholz empfohlen, aber nur das „vegetabilische" Pergament aus reiner Zellulose, das durch Eintauchen von Papier in reine konzentrierte Schwefelsäure entsteht, hat sich bewährt neben der Tonzelle und den verschiedenen heute im großen und zu technischen Zwecken, wie Alkalichloridelektrolyse hergestellten Diaphragmen.

Bei der Tätigkeit der DANIELL-Elemente steigt die Höhe der Kupfervitriollösung dauernd, so daß schließlich die Gefahr des Übersteigens der verdünnt gewordenen Lösung besteht. Man hat das durch Abhebern und Überläufe vermieden.[4])

Man hat weiter, um die Lösungen an der Vermischung zu hindern, die verschiedensten Formen des Elements ersonnen. SIEMENS und HALSKE setzen eine poröse Tonglocke über das mit Kupfersulfatkristallen bedeckte Kupfer, das am Boden des Gefäßes liegt. In den Hals der Glocke ist ein Glasrohr gekittet, wodurch der Draht vom Kupfer führt und das auch noch mit Kristallen beschickt ist. Über der Glocke ist mit $^1/_4$ seines Gewichts gemischter Papierbrei eingestampft, darauf liegt ein Leinwandlappen, es folgen Magnesium- oder Zinksulfatkristalle und der ringförmige Zinkklotz. Hier nimmt die Kupfervegetation sehr große Dimensionen an. VARLEY hat dies zu vermeiden gesucht,

---

[1]) HOUDIN, Mondes **11.** 184. 1866; Dingl. Journ. **217.** 382. 1876. — KOOSEN, Pogg. Ann. Jubelb. S. 247. 1874. — v. RYSSELBERGHE, Ztschr. f. Instrumentenkunde **5.** 73. 1885; Beibl. **9.** 434.

[2]) HELMHOLTZ, Wied. Ann. **5.** 467. 1878.

[3]) JAMES MOSER, D.R.P. Nr. 1725, 22. Febr. 1879; Polyt. Notizbl. **34.** 257; Beibl. **4.** 67. — BOTTOMLEY, Scient. Americ., Juni 1872. p. 364; Dingl. Journ. **205.** 304. 1872; Proc. Roy. Soc. **37.** 173. 1884; Beibl. **9.** 47. — MORIN, Compt. rend. **74.** 1560. 1872. — VARLEY, Quarterly Journ. of Science, New Ser. **1.** 122. 1871. — LACROIX, Lum. électr. **25.** 196. 1887; Beibl. **11.** 724.

[4]) SECCHI, Kosmos **15.** 446. 1859.

indem er das Papier durch Zinkoxyd ersetzte, das Kupferoxyd bildet aus dem zudringenden Sulfat. Minotto nimmt statt dessen Sand, Arsonval Tierkohle, Trouvé befeuchtete Löschpapierscheiben in dicker Schicht, die unteren auf einer Kupferplatte, die oberen bedeckt mit der Zinkplatte. Der Papierkörper dient als Schwamm.

Auch die Daniell-Elemente ohne Diaphragmen haben viele Abänderungen[1]) erfahren neben den schon genannten wichtigen Haupttypen. Während Krüger im eingehängten Zinkzylinder einen aus Kupferblech stehen hat, der auf dem Boden des Bechers ruht und nach Einfüllen der Zinksulfatlösung einfach die Kupfersulfatkristalle in den Kupferzylinder einwirft, so daß die Lösungen gut geschichtet bleiben, umgibt Candido[2]) den letzteren mit einem Porzellanrohr mit drei Ansätzen, die den Zinkzylinder tragen. Der Kupferzylinder ist mehrfach durchlocht, unten mit Sand gefüllt und geht dort in eine Scheibe über. Gaiffe hat an einer ähnlichen Anordnung noch einen mit dem Kupferzylinder verbundenen Kupferdrahtring über der Kupfersulfatlösung angebracht, um (siehe oben) Kupferlösung vor dem Zink abzufangen. Kohlfürst legt auf die Einschnürung eines gekröpften Glases eine unglasierte gelochte Tonplatte, darunter liegen die Kupfersulfatkristalle und die S-förmig gebogene Bleiplatte, darüber folgt Zink- oder Magnesiumsulfatlösung und ein Zinkklotz. Dieser Typus hat früher viel Verwendung im Signal- und Telegraphendienst gefunden. Im Prag-Duxer-Element wird bei sonst ähnlichem Schema ein gegossener Zinkzylinder benutzt und ein spiralig gerollter Kupferdraht, der auf die Kupfersulfatkristalle gelegt, mit ihrem Aufgelöstwerden sich senkt, wodurch der Widerstand näher gleich erhalten werden soll. Bei Callaud sind die Lösungen einfach übereinander geschichtet. Lockwood hängt einen Zinkklotz ein und benutzt, wie Krüger, zwei Kupferspiralen, eine unter, eine über ihrem Salz, aber die obere muß, wie dort, auch bei offenem Element Kupfersulfat verbrauchen. Daneben schützt sie freilich die Zinke vor dem Kupfer und verringert den inneren Widerstand. Infreville gibt den Zinken solche Formen, daß man die halb abgenutzten doch noch aufbrauchen kann. Rollet will Verluste dadurch vermeiden, daß er den Becher unten mit Tubus versieht und mit Schlauchzuleitung zu einem mit Kupfersulfatlösung gefüllten Gefäß. Unten im Becher liegt die Kupferspirale, oben hängt der Zinkklotz. Sperrt man bei Nichtgebrauch die Schlauchleitung ab und schließt kurz, bis Entfärbung eintrat, so wird weiterhin nichts verbraucht. Magnesiumsulfat 1,01 spez. Gew. ist Füllung. Ähnliche Anordnung ist im Terquem-Callaud-Element getroffen. Carré, Bottomley und Reynier haben Vorschriften gegeben für Tassenelemente, die größere Ströme liefern. Hier werden nicht immer reine Lösungen von Zink- oder Magnesiumsulfat benutzt, vielmehr Zusätze empfohlen, die die Leitfähigkeit verbessern oder sonstige Vorzüge haben sollen. Reynier hat auch das Zink in Natronlauge gesetzt, anstatt in Säure. Dabei entsteht aber Cuprihydroxyd auf den Tonzellen und steigert den Widerstand. Rosset[3]) gibt dafür Salmiaklösung an und taucht das Kupfer in Kupferammoniaklösung, trennt beide durch eine mit Ferrocyankupfermembran versehene Zelle, was sicher den Widerstand sehr erhöht. Grove[4]) hat beide Elektroden aus Eisen genommen. Die Kraft ist dabei allerdings nur halb so groß wie sonst. Strache[5]) füllt mit verdünntem Kupfernitrat und konzen-

---

1) Siehe auch Pollack, El. Ztschr. 1886. 183.

2) Candido, Mondes **13.** 681. 1887; Dingl. Journ. **185.** 86. 1867.

3) Rosset, Bull. Soc. Chim. (3) **25.** 541. 1901.

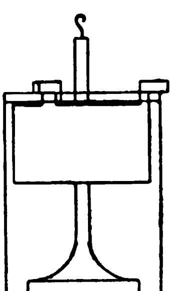
4) Grove, Phil. Mag. **13.** 43. 1838; siehe auch Spencer, Ann. of Electr. **3.** 591; Pogg. Ann. **51.** 374. 1840. — Dancer, Mech. Mag. **40.** 215

5) Strache, Dingl. Journ. **160.** 118. 1861.

trierter Kochsalzlösung, EISENLOHR[1]) umgibt das Zink mit Weinsäure und Weinsteinlösung, die schlecht leiten. Prinz NAPOLEON, der spätere NAPOLEON III.[2]) setzte zwei Kupferplatten in verdünnte Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure.

Zur Behandlung der DANIELL-Elemente ist folgendes zu bemerken. Die unproduktive Zinkfläche, die also dem Kupfer abgewandt ist, überzieht man mit isolierendem Material, z. B. Siegellack. Man läßt das Element nie lange ungeschlossen. Sonst schädigt Diffusion des Kupfers zum Zink. Das gilt natürlich besonders für Elemente mit nur übereinander geschichteten Flüssigkeiten. Die Vermischungsgefahr hat wohl auch verhindert, daß das sonst recht brauchbare POLLACKsche Regenerativelement[3]) sich eingeführt hat (Zinkring mit isolierter Ableitung nach oben auf dem Boden des mit Kochsalz- oder Salmiaklösung gefüllten Gefäßes, worein oben ein unten verkupferter Kohlezylinder seicht eintaucht. In der Ruhe löst sich etwas Kupfer und depolarisiert bei Stromlieferung).

Für den Telegraphenbetrieb mit Ruhestrom dient der Reichstelegraphenverwaltung das Element Fig. 172.


Figur 172.

Zink-Kohle-Elemente. Hier ist das Kupfer im DANIELL-Element ersetzt durch Platin bei GROVE[4]), und er hat als Flüssigkeit konzentrierte Salpetersäure (etwa 1,35 spez. Gew.) angegeben, die fast keine Polarisation auftreten läßt. Das Platinblech wird S-förmig[5]) oder kreuzförmig[6]) gebogen, um recht große Oberfläche zu bekommen. Die Zelle mit der Salpetersäure ist gut zu verschließen[7]), am besten mit einem Deckel aus Schwefel, Porzellan oder Zeiodelit [20—30 Teile Schwefel mit 24 Teilen Bimstein- oder Glaspulver verschmolzen[8])], weil die meisten anderen Stoffe von der Salpetersäure stark angegriffen werden. Sie raucht, besonders nach einigem Gebrauch, durch Bildung von Stickstoffdioxyd und gibt es in Form brauner Dämpfe ab, die sehr schädlich wirken können. Daher ist das Element in Abzügen zu benutzen. Die Säure verdünnt sich im Gebrauch und kann durch Zusatz konzentrierter Schwefelsäure wieder für einige Zeit aufgefrischt werden. MORSE[8]) schlug vor, die Salpetersäurezelle in eine zweite mit konzentrierter Schwefelsäure zu setzen, um Mischung der Flüssigkeiten zu verhüten, aber so wird der Widerstand zu groß.[9]) PRZIBRAM, SCHOLZ und WENZEL[10]) wollten verdünnte Schwefelsäure einbringen und BEHREND die Flüssigkeiten durch Sand am Zusammenkommen hindern. Dabei gilt das gleiche Bedenken. CALLAN[11]) hat die Platinfolie durch platinierte Bleiplatten ersetzt und eine salpeterhaltige Salpeterschwefelsäure empfohlen, der besseren Leitfähigkeit halber. Auf dem Blei bildet sich an den ungeschützten Stellen Bleisulfat. Dann findet kein weiterer Angriff darauf statt. COOPER[12]) hat zuerst Kohle oder Graphit statt dessen genommen und SCHÖNBEIN[13]) Retortenkohle. Diese Kohlen kamen aber erst im bekannten BUNSEN-Element[14]) zu allgemeiner Aufnahme. Zuerst

---

1) EISENLOHR, Pogg. Ann. **78.** 65. 1879.
2) PRINZ NAPOLEON, Inst. 1843. p. 190; Doves Rep. **8.** 115f.
3) POLLACK, Elektrotechn. Ztschr. 1886. 183.
4) GROVE, Compt. rend. **8.** 567; Phil. Mag. (3) **15.** 287. 1839; Pogg. Ann. **48.** 300; **49.** 51.
5) POGGENDORFF, Pogg. Ann. **54.** 425. 1841.
6) GRÜEL, Pogg. Ann. **51.** 381. 1840.
7) POGGENDORFF, Pogg. Ann. **134.** 478. 1868.
8) BÖTTGER, Ztschr. d. phys. Ver. zu Frankfurt 1862—1863. — POGGENDORFF, Pogg. Ann. **122.** 496. 1864. — MORSE, Archives de l'El. **3.** 651. 1843.
9) O. BEHREND, Centrbl. f. Elektrotechn. **9.** 497. 1887; Beibl. **11.** 723.
10) PRZIBRAM, SCHOLZ und WENZEL, Ztschr. f. Instrumentenkunde **5.** 109. 1885.
11) CALLAN, Phil. Mag. **31.** 81. 1847. — POGGENDORFF, Pogg. Ann. **72.** 495. 1847.
12) COOPER, Phil. Mag. **16.** 35. 1840.
13) SCHÖNBEIN, Pogg. Ann. **49.** 589. 1840.
14) BUNSEN, Pogg. Ann. **54.** 417; **55.** 265. 1842.

standen in diesen die Kohlen als Becher gefüllt mit salpetersäuregetränktem Sand ohne Diaphragma im Zinkzylinder in verdünnter Schwefelsäure. Später setzte BUNSEN die amalgamierten Zinke in Tonzellen und umgab diese mit Kohlezylindern, die von außen nach innen unten schräg gebohrte Löcher trugen, um das Entweichen der Stickoxyde zu erleichtern. Die Ableitung an den Kohlezylindern kann dabei aus einem darum gelegten Kupferband bestehen[1]) oder man verkupfert den Rand der Kohle und legt dann das Band darum oder man ersetzt die Verkupferung durch eine Umgießung mit Gußeisen.[2]) Dabei tränkt man die Kohle unter der Ableitung mit Wachs oder Paraffin, um das Aufsteigen der Säure zu verhindern. Hat man die Zylinder lange gebraucht, so werden sie durch Auskochen mit Sodalösung gereinigt.[3]) Übrigens verhindert auch die Tränkung damit nicht, daß die Kontakte auf die Dauer schlecht werden. Deshalb empfahlen WIEDEMANN und GIROUARD[4]), Platinstreifchen anzulöten im Inneren der Kupferbänder. Die Konstruktionen BUNSENscher Elemente (Fig. 173) von SIEMENS und HALSKE und von STÖHRER nnd LORENZ haben sich gut eingeführt. Um größere Säulen aus ihnen aufzubauen, kann man sich des von v. BABO angegebenen Kniffs bedienen. FAURE[5]), DELEUL[6]), SASCHINOFF[7]), MAURI[8]), SILLIMAN[9]), D'ALMEIDA[10]), GOWALOWSKI[11]), DELAURIER[12]) und D'ARSONVAL[13]) haben verschiedene Modifikationen angegeben. BEETZ[14]) versieht die Batterien mit Rinnen voll Ätzkalk, um die Dämpfe zu absorbieren, und überzieht die Leitungen und Metallteile mit Vaseline.[15]) Andere bringen Permanganatlösungen in die Nähe.



Figur 173.
Bunsen-Element.

Statt der Zusätze von Schwefelsäure zur ausgebrauchten Säure, die schon nötig sind, wenn das spez. Gew. unter 1,26 gesunken ist und größere Stromdichte gefordert wird, hat man auch solche von Kupfersulfat[16]) empfohlen, da aus diesem bei dichteren Strömen Kupfer sich abscheidet, das in der Ruhe des Elements sich wieder auflöst, während bei weniger dichten Strömen das Element nicht als DANIELL-BECQUERELsches, sondern als BUNSENsches, also mit höherer elektromotorischer Kraft arbeitet.

Anstatt, wie G. WIEDEMANN empfiehlt, Luft durch die Säure zu blasen, um Verluste an Stickstoffdioxyd zu umgehen, setzt man wohl auch Kalium- oder Natriumbichromat zu.[17]) DUPRÉ[18]) gibt an: 1 Liter Salpetersäure, 75 g Kaliumbichromat oder 510 g Natronsalpeter, 600 Wasser 400 Schwefelsäure, 60 g Kaliumbichromat. HOLMES und EMMENS verwenden ein Gemisch äqui-

---

1) REISET, Ann. de Chim. et de Phys. (3) **8.** 35. 1843 — CASSELMANN, Über die Kohlen-Zinkkette. Marburg 1844.
2) WORLÉE, Dingl. Journ. **160.** 156. 1861.
3) OSANN, Dingl. Journ. **178.** 164. 1865.
4) G. WIEDEMANN, Galvanismus, 2. Aufl. **1.** 443. 1870. — GIROUARD, Mondes **37.** 272 1875.
5) FAURE siehe NIAUDET, Pile électr. Paris 1880. p. 171.
6) DELEUIL, Compt. rend. **28.** 672. 1849.
7) SASCHINOFF, siehe Carls Rep. **6.** 171. 1870.
8) MAURI. Elektr. Ztschr. **2.** 510. 1881; Beibl. **6.** 248.
9) SILLIMAN, Sillimans Journ. **44.** 180. 1843; Pogg. Ann. **6.** 405. 1843.
10) D'ALMEIDA, Compt. rend. **71.** 774. 1870.
11) GOWALOWSKI, Pogg. Ann. **153.** 626. 1874.
12) DELAURIER, Pariser Ausst. 1881.
13) D'ARSONVAL, Lum. électr. **3.** 136.
14) BEETZ, Carls Rep. **6.** 272. 1870.
15) BEILSTEIN und JAWEIN, Ztschr. f. analyt. Chem. **19.** 789. 1880; siehe auch MÜLLER, Fortschr. S. 255 u. folg.
16) D'ARSONVAL, Lum. électr. **3.** 136. 196. 264. 412; **4.** 121. 1881.
17) LEVISON und BÖTTGER, Dingl. polyt. Journ. 1872.
18) DUPRÉ, Elektrotechn. Ztschr. **1885.** 351.

valenter Mengen Natronsalpeter und Schwefelsäure, woraus sich die Salpetersäure nur nach Maßgabe des Bedarfs entwickeln soll. In Wirklichkeit wird hier die Nitrosylschwefelsäure ihre Stickstoffdioxyd absorbierende Wirkung entfalten und dadurch vielleicht nützen.

Der Zusatz von 5% Ammoniummolybdat zur Salpetersäure, den OPPERMANN angegeben hat, bezweckt nicht das gleiche, sondern vielmehr eine Beseitigung der üblen Gerüche. Dabei leistet das Element das gleiche wie sonst. Zum Zink hat er Salmiak, Schwefelsäure oder Kochsalz gegeben. LAHOUSE[1]) vermischt die Salpetersäure (40° Be, 35 g) mit 35 g Quecksilberbisulfat und 1 Liter Wasser und umgibt die Kohle mit Kohlestückchen. SOSNOWSKI[2]) nimmt gleiche Volumteile Salpetersäure (36° Be), Schwefelsäure (1 : 3 Wasser = 26° Be), Salzsäure und Wasser zur Kohle, Kali- oder besser Natronlauge zum Zink, mindestens 2,5 mal soviel, als Säure vorhanden ist. Dies Element übertrifft (siehe unten, Tabelle) das BUNSENsche bei nicht zu großer Beanspruchung.

Vergleich des Elements von SOSNOWSKI mit dem von BUNSEN (MEYLAN).

	SOSNOWSKI-Element mit		BUNSEN-Element mit	
	Kalilauge	Natronlauge	Salpetersäure	
E.M.K. nach 15 Minuten	2,39	2,35	1,87	Volt
„ „ 30 Stunden	2,26	2,23	1,83	„
Stromstärke nach 15 Minuten	1,47	1,46	1,42	Ampere
„ „ 30 Stunden	1,29	1,34	1,24	„
Innerer Widerstand anfangs	0,066	0,0625	0,04	Ohm
„ „ später	0,049	0,049	0,035	„
„ „ nach 30 Stunden	0,182	0,102	0,110	„
Gelieferte Strommenge	42	60	42	Amperestunden
„ Energiemenge	100	98	70	Wattstunden
Ausnützungskoeffizient des Zinks	0,62	0,82	0,30	
E.M.K. nach 15 Minuten	2,31	2,27	1,85	Volt
„ „ 6 Stunden	2,26	2,20	1,75	„
Stromstärke nach 15 Minuten	6,20	6,00	7,25	Ampere
„ „ 6 Stunden	5,60	5,10	7,16	„
Gelieferte Energiemenge	91	77	84	Wattstunden
Ausnützungskoeffizient des Zinks	0,85	0,85	0,78	

Die Zinke werden also besser ausgenutzt im SOSNOWSKI-Element und bei geringen Stromdichten leistet es auch mehr als das BUNSEN-Element.

Man hat die verdünnte Schwefelsäure beim Zink durch Kochsalzlösung, Magnesiumsulfat usw. ersetzt. Eine wesentliche Änderung stellt der Ersatz der Salpetersäure durch andere Oxydationsmittel dar. So hat BUNSEN Kaliumchromat[3]) oder -chlorat oder Gemische von Braunstein und Kochsalz ohne befriedigende Erfolge eingeführt. Erst die Chromsäure oder die bei den Tauchelementen üblichen Chromsäuregemische[4]) bewährten sich, wie POGGENDORFF angibt. Dabei scheidet sich leicht wieder das störende Chromoxyd[5]) ab, und der Widerstand, der ohnehin größer ist als bei den Salpetersäureelementen, steigt dann sehr. Ferner enthält die Chromsäure nicht so viel verfügbaren

[1]) LAHOUSE, Elektrotechn. Ztschr. 1889. 550.
[2]) SOSNOWSKI, Elektrotechn. Ztschr. 1887. 233.
[3]) BUNSEN, Pogg. Ann. **104.** 420. 1841. — LEESON, Phil. Mag. **20.** 262. — WARINGTON, ibid. 393. 1842.
[4]) CHLORIS BAUDET, Ausst. Paris 1881; siehe auch GAUDINI, Nature **6.** 89. 1881; Beibl. **6.** 592. — MORISOT, Compt. rend. **121.** 251. 1895.
[5]) D'ARSONVAL, Lum. électr. **4.** 121. 1881.

Sauerstoff. Allerdings ist die Kraft des Elements[1]) größer. Nimmt man statt der Chromsäure Hydroperoxydlösungen[2]), so ist der Widerstand[3]) noch größer, die elektromotorische Kraft aber auch. Eisenalaun[4]), Eisenchlorid mit Kochsalz, Salzsäure oder Königswasser hat man auch versucht. Die Kraft solcher Kombinationen ist geringer und der Widerstand bei nicht sauren Lösungen recht bedeutend. Andere haben Kaliumferricyanid[5]), Nitrate[6]), allein oder mit Schwefelsäure[7]) oder mit Kaliumbichromat[8]), oder letzteres mit Salpeterschwefelsäure[9]), oder Chlorate[10]) mit verdünnter Schwefelsäure zur Kohle gegeben. Oder sie ersetzten in diesen Gemischen, was sich besser bewährte, die Schwefelsäure durch Salzsäure.[11]) Oder man nahm Gemische von Braunstein mit Schwefelsäure und Salzsäure oder Pikrinsäurelösung mit etwas Schwefelsäure oder Chlorkalk (Niaudet).[12]) Die Chlorkalkelemente haben viel Anklang gefunden, sind auch zu Trockenelementen verarbeitet worden. Auch das Dunsche Kalielement kann man zu den Bunsen-Typen stellen.

Im Grove-Element ist angesäuertes Permanganat verwendet worden statt der Salpetersäure, aber es scheidet sich aus der Lösung Hydroxyd als fast nichtleitender Überzug auf dem Platin ab und kann dort nur durch kurzes Schließen der Kette oder Erschütterungen entfernt werden. Bei wenig dichtem Strom arbeitet dieses von Koosen angegebene Element sehr konstant und kräftig. Renard hat das Platin oder platiniertes Silber in Chlorchromsäure gestellt, Gessner hat das Platin platiniert und in eine Lösung von Chromsäure in konzentrierter Salpetersäure gesetzt, was den Vorzug hat, geruchlos zu arbeiten. Schließlich hat Koosen die Salpetersäure auch mit gutem Erfolg durch Brom ersetzt.

Zink-Eisen-Elemente. Das Platin hat Hawkins[13]) durch passives Eisen ersetzt. Ein Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure von ausreichender Konzentration läßt nämlich das Eisen passiv. Nun wird die Säure durch ihre depolarisierende Tätigkeit verdünnt und sobald die Grenze überschritten, beginnt unter stürmischer Entwicklung von Stickoxyden die Auflösung des Eisens. Sehr bald bildet sich außerdem ein schwerlöslicher Absatz eines Eisensalzes, so daß auch dadurch die Säure unbrauchbar wird. Besser soll nach Ülsmann 12 $^0/_0$iges Siliciumeisen[14]) sein, da es in konzentrierter oder verdünnter Salpetersäure sich nicht löst.

Andere Metalle verschiedenster Art hat man ebenfalls kombiniert, ohne jedoch technisch brauchbares zu erhalten. So Zink und Quecksilber, die zu Normalelementen wichtige Verwendung finden, u. a. Das Zink ist durch Aluminium, Magnesium, Kaliumamalgam ersetzt worden, durch Eisen[15]) mit

---

1) Fromme, Wied. Ann. **8.** 350. 1879.
2) Arthur König, Wied. Ann. **17.** 347. 1882.
3) Thomsen, Pogg. Ann. **111.** 192. 1860.
4) Sennet, Elektrotechn. Ztschr. 1885. 118.
5) Guérin, Compt. rend. **80.** 387. 1875.
6) Makrell, Phil. Mag. **21.** 61. 1842. — Mullins, Inst. 1842. S. 429.
7) Tommasi, Elektr. Ausst. 1881. — Holmes, Emmens und Bourke, Elektrotechn. Ztschr. **6.** 34. 1885; Beibl. **9.** 530.
8) Dupré, Polyt. Notizbl. **40.** 236. 1885; Beibl. **10.** 188.
9) Levison, Dingl. Journ. **203.** 384. 1872. — Böttger, ebenda **203.** 154 Anm. — Gibbs, Chem. Ber. **9.** 186. 1876. — Sharples, Sill. Americ. Journ. (3) **1.** 247. 1871. — Worlée, Polyt. Notizbl. **1.** 1872; Dingl. Journ. **203.** 153. 1872. — Dupré, Compt. rend. **100.** 987. 1885; Beibl. **9.** 589. — d'Arsonval, Compt. rend. **100.** 1165. 1885; Beibl. **9.** 686.
10) Renoux und Salleron, Compt. rend. **48.** 122. 1859. — Leblanc, Ann. de Chim. et de Phys. (4) **25.** 289. 1870. — Case, Elektrotechn. Ztschr. **11.** 506. 1887; Beibl. **12.** 120.
11) Dering, Dingl. Journ. **130.** 332. 1856.
12) Niaudet, Compt. rend. **89.** 703. 1879.
13) Hawkins, Phil. Mag **16.** 115. 1840.
14) Ülsmann, Polyt. Notizbl. **36.** 285. 1881.
15) Rowbosham, Elektrotechn. Ztschr. 1898. 554.

geringem Erfolg. ROWBOSHAM setzte bei letzterem die Kohle in konzentrierte Schwefelsäure mit 7% konzentrierter Salpetersäure.

Dann sind Ketten aus einem Metall mit zwei verschieden konzentrierten Lösungen des gleichen Stoffes oder mit zwei sonst verschiedenen Lösungen aufgebaut worden. Ihre Kräfte sind meist sehr gering, sie sind jedoch als Konzentrationsketten, deren Kräfte die Theorie vorauszuberechnen imstande ist, von hohem wissenschaftlichen Interesse.

c) Ketten mit geschmolzenen Elektrolyten.

Wirksame Depolarisation in einer galvanischen Kette ist eine Geschwindigkeitsfrage, teils der chemischen Reaktion, teils der Diffusion. Das allgemeine Prinzip, daß der trägste Vorgang in einer Reihe aufeinanderfolgender das Tempo des ganzen bestimmt, gilt auch hier. Sollen also große Ströme geliefert werden, so müssen die dazu nötigen Umsetzungen in den Elementen, die doch an den Polplatten lokalisiert sind, so schnell als möglich gehen. Diffusion wie chemische Reaktion wird in fast allen bis jetzt gemessenen Fällen durch Temperatursteigerung befördert, die chemische Reaktion sogar meist ganz enorm und um so mehr, je langsamer der Vorgang absolut genommen erst verläuft. Von diesem Standpunkt aus ist eine Verbesserung der schon beschriebenen Ketten zu erwarten, wenn man sie bei höherer Temperatur arbeiten läßt. Das hat sich denn auch sehr oft bewährt. Man würde den gleichen Vorteil gewinnen, wenn man als Flüssigkeit in einer Kette einen geschmolzenen gutleitenden Elektrolyten verwendet. Das ist nun schon früh geschehen, allerdings nicht um elektrische Energie zu gewinnen, sondern zur Gewinnung der Metalle, die bei der Tätigkeit der Kette sich am einen Pol abscheiden. LACASSAGNE und THIERS kombinieren Eisen in Kochsalz und Kohle in Aluminiumchlorid und erhalten beim Erhitzen auf Rotglut und Verbinden der beiden Pole metallisches Aluminium an der Kohle. Neuerdings sind zahlreiche derartige Ketten untersucht worden; RITTER hat als erster Ketten mit nicht wässrigen Elektrolyten benützt. Nach BUFFS[1]) Bericht legte er zwischen Kupfer und Zink eine erhitzte Glasplatte (1802). A. C. BECQUEREL[2]) hat sich dann viel mit solchen Glaselementen befaßt. SCHWEIGGER[3]) brachte geschmolzenes Antimontrisulfid zwischen Eisen und Weißblech oder ersetzte es durch geschmolzenen Zinnober. DAVY brachte Kaliumchlorat oder Bleiglätte zwischen Platin und Zink, und erhielt so kräftige Ketten. Auch Eisen und Kupfer in geschmolzener Schwefelleber geben Ströme.[4]) Zu praktischer Verwertung in galvanischen Elementen hat man aber nur wenige von diesen Kombinationen benützt. Deshalb sollen die weiteren Versuche über Ketten mit geschmolzenen Elektrolyten, soweit sie nicht unter die Brennstoffelemente fallen, unter dem Abschnitt: Theorie der galvanischen Elemente, behandelt werden.

Brennstoffketten.

A. C. BECQUEREL[5]) scheint den ersten hierhergehörigen Versuch angestellt zu haben, indem er eine zur Rotglut erhitzte Kohle auf ein Eisenstück setzte und dabei die Entstehung einer elektromotorischen Kraft beobachtete. Er hat ausdrücklich außer thermoelektrischen hier noch chemische angenommen.

---

[1]) BUFF, Ann. d. Chem. **90.** 254. 1854.
[2]) A. C. BECQUEREL, Compt. rend. **38.** 905. 1854.
[3]) SCHWEIGGER, Schweigg. Journ. **3.** 268. 1811.
[4]) SCHRADER, Schweigg. Journ. **33.** 22. 1821.
[5]) A. und E. BECQUEREL, Traité d'électricité et de magnétisme. Paris 1855. I. 183.

Ein anderes Mal schmolz er Salpeter oder Kaliumkarbonat in einem Platintiegel und tauchte darein ein glühend gemachtes Stück Retortenkohle, die sich hierbei negativ auflud. Becquerel sah hierin eine chemische Kette, die auf dem Sauerstoffverbrauch durch die Kohle sich aufbaue. Neun Jahre später (1864) betonte Gore[1]) die Wichtigkeit billiger Elektrizitätsgewinnung unmittelbar aus Koks oder Kohle und hat zahlreiche Versuche angestellt hierüber, doch nur mit geringen praktischen Erfolgen. Salpeter, Platin und Kohle vereinigte dann Jablochkoff[2]) in einem Element, worüber er der französischen Akademie einen Bericht vorlegte. Statt Platin war auch Eisen und andere Metalle zu brauchen, dabei war der Strom sehr kräftig, die elektromotorische Kraft soll die der Bunsenelemente übersteigen. Mischt man dem Nitrat andere Metallsalze bei, so verbrennt die Kohle unter Umständen leichter und die Metalle schlagen sich dabei auf der anderen Elektrode nieder. Es hat sich dabei als unnötig erwiesen, die Salze zuerst zu schmelzen, da sich die Reaktionswärme vorher glühend gemachter Kohle dazu verwerten läßt. Brard[3]) hat dann gezeigt, daß man wegen des Überkriechens der Nitrate den Tiegel nur auf glühende Kohlen zu stellen habe, ja es genüge sogar, den Tiegel mit der Nitratschmelze über ein Kohlenfeuer zu hängen. Freilich ist der Strom dann schwächer und man muß die Außenseite des Tiegels mit Ruß oder Graphit bestreichen, um bessere Wirkung zu erzielen. Dabei wird zweckmäßig zuerst eine Asbesthülle um den Tiegel gelegt, die dann mit Graphit bestrichen und zuletzt in ein weitmaschiges Drahtnetz gehüllt wird. Am Ende setzt man das ganze über einen Bunsenbrenner. Brard hat auch eine elektrizitätserzeugende Kerze und ein Brikettelement gebaut. Die erstere, aus Melasse und Kohlenstaub, die um einen Draht herumgepreßt und dann erhitzt wurde, sollte dann zuerst in ein geschmolzenes Gemisch von Nitraten, Karbonaten, Asche usw. getaucht werden. Erhitzte man nun das Ende der Kerze, so entstand eine elektromotorische Kraft. Das Brikettelement bestand aus einem Kohlebrikett, das mit dünnem Asbestpapier bedeckt, eine Tafel aus Nitraten und Asche trug und wurde einfach ins Feuer gesteckt, um Strom zu liefern. Brard ließ auch im elektrizitätserzeugenden Ofen geschmolzenes Nitrat auf glühende Kohlen herabfließen, die auf einem isolierten Rost lagen. Später haben Fabinyi und Farkas[4]) Platin und Kohle in Ätzalkalien zusammengestellt. Wieder andere Oxydationsmittel empfehlen Korda[5]) (Ba-, Tl-superoxyd, Kupferoxyd, $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$ usw.) und Brooks (CuS, Kaliumbisulfat usw.).[6])

Endlich 1896 wurde das Jacques-Element[7]) patentiert und hat enormes Aufsehen hervorgerufen, wenigstens in Nordamerika, woher es stammt. Es besteht aus geschmolzenem Ätznatron in Eisentiegeln, worein Kohlezylinder tauchen. Praktisch hat diese Kette ebenfalls keine Erfolge aufzuweisen. Aber sie hat zu wertvollen Untersuchungen geführt (siehe Abschnitt Theorie der galvanischen Elemente).

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch der Brennstoffelemente zu gedenken, die sich nicht der unzweckmäßigen geschmolzenen Salze bedienen, sondern Lösungen enthalten. Tommasi und Radiguet wollten Retortenkohle dadurch im Element verbrennen, daß sie sie mit Bleisuperoxyd bedeckt einer anderen Retortenkohle gegenüberstellten in Kochsalzlösung. Es war schwach und inkonstant. Später fanden Bartoli und Papasogli bei elektrolytischer Zer-

---

1) Gore, Phil. Mag. (4) **27.** 644. 1864.
2) Jablochkoff, Compt. rend. **85.** 1052. 1877.
3) Brard, Compt. rend. **95.** 1158. 1882.
4) Fabinyi und Farkas, Compt. rend. **106.** 1597. 1888.
5) Korda, Elektrotechn. Ztschr. 1895. 272.
6) Brooks, Electr. Review. **35.** 190. 1894.
7) Engl. Pat. Nr 4788. A. D. 1896.

setzung verdünnter Schwefelsäure zwischen Kohleelektroden Kohlenoxyd und Kohlendioxyd neben dem Sauerstoff an der Anode. Diese Beobachtung griff COEHN auf und es glückte ihm, durch geeignete Wahl der Temperatur, Stromdichte und Säurekonzentration ein Gas zu erhalten, das aus etwa 70% Kohlensäure und etwa 30% Kohlenoxyd bestand und nur Spuren von Sauerstoff enthielt. Bei tiefer Temperatur verteilte sich die Kohle in der Säure, bei höherer löste sie sich zu gelber bis brauner Flüssigkeit und ließ sich in fester Schicht auf Platin wieder niederschlagen. Damit hat[1]) COEHN gezeigt, daß verdünnte Schwefelsäure Kohle löst, indem die letztere Ionen in sie sendet. Eine Kombination aus Kohle, verdünnter Schwefelsäure und einer positiven Akkumulatorenplatte kann als galvanisches Element dienen.

W. CASE[2]) will Kohle in Ferrichloridlösung oxydieren, das entstehende Ferrochlorid durch den Luftsauerstoff wieder oxydieren. Stellt man Platin der Kohle gegenüber, so sollen beide Vorgänge gleichzeitig sich abspielen, so daß man ein galvanisches Element erhält.

Wenn die Brennstoffelemente in diesen Formen keinen großen Erfolg haben, so wird dies nicht wundernehmen. Die Ursachen liegen am gleichen Punkt, der für eine stärkere Heranziehung der elektropräparativen Methoden für technische Gewinnung chemischer Präparate verhängnisvoll wurde: Die elektrochemischen Reaktionen sind ihrem Wesen nach Flächenreaktionen, die an den Polplatten sich abspielen. Die technischen Methoden der Verwertung von Kohle aber bedienen sich, soweit Kohle selbst in Betracht kommt, naturgemäß stark verunreinigter Kohle. Der Kohlenstoff wird nun bei der Arbeit des Brennstoffelements verbraucht und die Verunreinigungen bedecken mehr und mehr die Polplatten oder verunreinigen die Schmelze. Deshalb haben die Elemente, die sich nicht der Kohle selbst bedienen, sondern mehr des Generatorgases, mehr Aussichten auf praktische Verwertbarkeit. Die Frage der Konstruktion eines brauchbaren Brennstoffelementes ist heute keine vorwiegend wissenschaftliche mehr, sondern eine ganz überwiegend technische.

d) Gaselemente.

Wesentlich sind hier überhaupt nur drei. Die alte GROVEsche[3]) Kette, die älteste Gaskette überhaupt, hat platiniertes Platin in Wasserstoff auf der einen und in Sauerstoff auf der anderen Seite. Die Form des Elements ist schon beschrieben. GROVE konnte den Wasserstoff auch durch Chlor, Kohlenoxyd und Äthylen ersetzen, aber Stickstoff war gegen Sauerstoff, wie gegen Wasserstoff nicht zu brauchen. J. WEBER empfahl 1884 Wasserstoff und Sauerstoff oder Chlor, frisch erzeugt über bestleitende Säuren zu bringen und große Kohlenelektroden aus porösem Material zu verwenden. KENDALL und Lord RAYLEIGH[4]) wollen Platindrahtnetze, das eine in Wasserstoff, das andere in Luft anwenden. MOND und LANGER[5]) stützen die Platinbleche durch Gitter von Antimonblei und verbinden sie durch schwefelsäuregetränkten Gipsbrei. Geringe Mengen von Äthylen stören die Wirksamkeit dieser Ketten, wie schon FARADAY bemerkt hat.

Merkwürdig, weil kräftig und sehr konstant, ist die Chlorgasbatterie von UPWARD, die WOODHOUSE und RAWSON[6]) bauten.

---

[1]) COEHN, Elektrotechn. Ztschr. 1896. 190.
[2]) W. CASE, Ztschr. f. Elektrochem. 1899. 278.
[3]) W. R. GROVE, Phil. Mag. (3) **14**. 129. 1839; (3) **21**. 417. 1842; Trans. Roy. Soc. 1843 und 1845.
[4]) LORD RAYLEIGH, Proc. Cambr. Phys. Soc. **4**. 198. 1884.
[5]) MOND und LANGER, Elektrotechn. Ztschr. 1889. 454.
[6]) WOODHOUSE und RAWSON, Centrbl. f. Elektrotechn. **4**. 473. 1886.

Nicht amalgamiertes Zink in reinem Wasser wird einem Chlorstrom ausgesetzt. Kohle ist die andere Polplatte, steht in Kohleklein in Tonzelle mit Chlorzinklösung befeuchtet. Das Chlorzink wird unten abgezapft, die Luft, die im letzten Element sich sammelt, wird automatisch durch ein Strahlgebläse entfernt. Was zum Aufgeben des Betriebes führte, ist nicht bekannt geworden.

Das wohl wicht'gste Gaselement ist die Kupfer-Kohlesäule von Borchers.[1]) Leuchtgas oder Generatorgas wird Luft gegenübergestellt. Als Flüsssigkeit dient salzsaures Kupferchlorür. Kohle und Kupfer sind als Glocken geformt. Vergrößert man die Oberfläche durch Kupferspäne und Kohlenstücke, so erhält man etwas größere Leistungen, aber sie sind auch dann nicht groß. Das Element hat viele Bearbeitung erfahren ohne daß bis jetzt ein endgültiger Erfolg erreicht wäre.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Brennstoffketten noch heute eine ungelöste Aufgabe der Technik darstellen, obwohl zahllose Typen angegeben und z. T. auch patentiert sind.

III. Messungen an galvanischen Elementen.

Hier werden nur die Methoden der Messung besprochen, da die Ergebnisse in die Theorie der galvanischen Elemente gehören. Praktisch und theoretisch am wichtigsten ist die Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Elemente. Sie ist von Element zu Element verschieden, hängt jedoch für ein gegebenes Element nur von Art und Oberflächenbeschaffenheit seiner Elektroden und von der Zusammensetzung der Elektrolyte ab, ferner von der Temperatur, nicht aber von den geometrischen Bedingungen, Größe und Form der Elemente und ihrer Teile. Die anderen zu messenden Größen, wie der innere Widerstand, der die entnehmbare Stromstärke bestimmt, die Stromkapazität, die die maximale Elektrizitätsmenge angibt und die Arbeitskapazität, die das Maximum der nutzbaren Arbeit angibt, sind von allen den genannten Veränderlichen abhängig, deshalb in prinzipieller Hinsicht nicht so wichtig.

A. Methoden zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft.

1. Die Einheiten der elektromotorischen Kraft.

Man kann entweder eine willkürliche Einheit wählen und dann handelt es sich nur um Vergleichung verschiedener elektromotorischer Kräfte oder man hat es mit der Bestimmung des Absolutwertes der elektromotorischen Kraft zu tun. Im letzteren Fall pflegt man hier nicht auf die Differenz von Potentialen zurückzugehen, die elektrostatisch zu verfolgen ist, sondern man definiert als elektromotorische Kraft eins nach dem Ohmschen Gesetz diejenige, die im Stromkreis mit dem Widerstand eins den Strom von der Stärke eins hervorbringt. Hier sind dann die Einheiten dem absoluten elektromagnetischen Maßsystem zu entnehmen. So bekommt man jedoch sehr große Zahlen, weil die Einheit viel zu klein ist, so daß man sich der 10^9 fachen Einheit bedient, die den Namen 1 (theoretisches) Volt erhalten hat. Es läßt sich auf etwa $\pm 0{,}06\%$ genau gleich dem internationalen Volt setzen. Da es sich aus dem Coulomb ableitet, so kann es nicht genauer definiert sein, als jenes, mithin nicht genauer, als auf $\pm 0{,}03\%$. Es ist sehr nach-

[1]) W. Borchers, Ztschr. f. Elektrochem. 4. 42. 1897.

teilig, daß man sich auf diese Ableitung stützt, wo es doch möglich ist, mit Hilfe der „Normalelemente“ (siehe dort) die Definiertheit bis auf etwa ± 0,005% zu treiben. Ein Volt ist etwa gleich der elektromotorischen Kraft eines DANIELL-Elementes. Die meisten elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente liegen zwischen 0,5 und 2 Volt. Will man sehr kleine Kräfte bequem ausdrücken, so wählt man 0,001 Volt = 1 Millivolt als Einheit.

Bei der Messung ist wesentlich, daß man sehr oft ganz verschiedene elektromotorische Kräfte erhält, je nachdem man ein Element in stromlosem Zustand — etwa elektrometrisch oder bei Kompensation — untersucht oder bei schwacher oder starker Belastung oder etwa nach längerer Arbeitsleistung. Bedenkt man, daß die Mehrzahl aller galvanischen Kombinationen nicht polarisationsfrei, also inkonstant arbeitet, und daß die Erklärung hierfür in chemischen Veränderungen an oder zwischen den Elektroden liegt, so ist selbstverständlich, daß eine Messung inkonstanter Ketten im nicht stromlosen Zustand oder nach irgendwelcher Arbeitsleistung auf eine Messung eines nicht mehr definierten Systems herauskommt. Unter anderem werden kleine Mengen elektromotorisch sehr wirksamer Stoffe in einer Kette bei Stromentnahme schnell beseitigt und verbraucht, wogegen sie ihre Wirkung ungeschwächt in der stromlosen Kette erkennen lassen. Man kann deshalb anderseits auch solche Stoffe, wenn ihre elektromotorische Wirkung eliminiert werden soll, durch einigen Stromdurchgang zuerst beseitigen. Daher ist das allgemeinst verwendbare Meßinstrument für die hier behandelten Zwecke ein Quadrantelektrometer mit veränderlichem Nebenschluß.

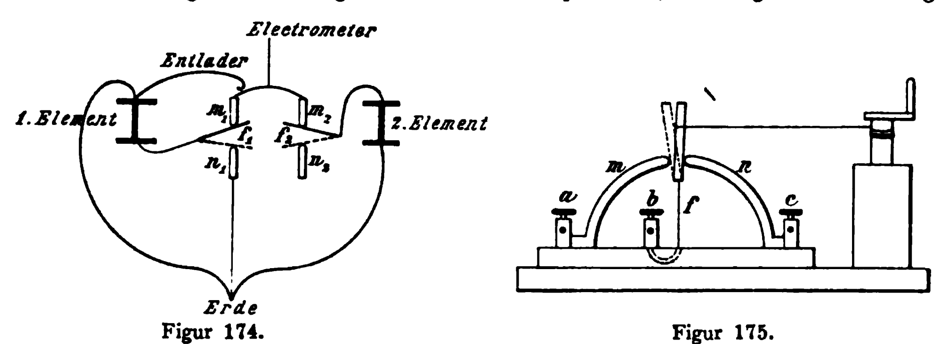
Die elektrometrischen Methoden sind überhaupt aus den beschriebenen Gründen die einwandsfreiesten und zuverlässigsten.

Bequemer sind meist die Kompensationsmethoden, bei denen vor der eigentlichen Messung nur sehr schwache Ströme zugelassen, im Messungsmoment aber jeder merkliche Strom durch Kompensation unmöglich gemacht wird. Nach einer vergleichenden Arbeit von v. ULJANIN[1]) stehen sich die beiden genannten Methoden an Vollkommenheit ziemlich gleich. Dies Meßverfahren ist wesentlich galvanometrisch.

Am bequemsten sind endlich die Strommethoden, bei denen man einen schwachen Strom zuläßt und durch sehr große Widerstände verhindert, daß er die zulässige Größe überschreitet. Dabei werden also Stromstärken gemessen, Strommethoden mit kleinen Widerständen sind nach dem gesagten sinnlos.

a) Vergleichung elektromotorischer Kräfte.

1. **Elektrostatische Methode.** Das Quadrantelektrometer hat die früheren von HANKEL u. a. ganz verdrängt. Es ist sehr empfindlich, dabei ganz zuverlässig



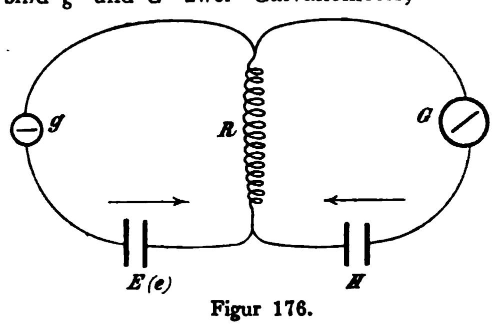
Figur 174. Figur 175.

[1]) v. ULJANIN, Wied. Ann. **27.** 657. 1886; siehe dagegen FR. STREINTZ, Wiener Ber. (2) **77.** 1878.

(seine verschiedenen Typen vgl. Elektrometrie). Man versieht die Nadel mit konstanter Ladung und bestimmt den Ausschlag, das eine Mal für das zu untersuchende Element, das andere Mal den vom Normalelement. Dabei wird entweder der eine Pol und das eine Quadrantenpaar geerdet oder man schaltet die beiden Pole an die beiden Quadrantenpaare. Dabei muß man sich über die Proportionalität von elektromotorischer Kraft und Nadelausschlag vergewissern. Schaltung und Beetzscher[1]) Schlüssel dazu siehe Fig. 174 u. 175.

2. **Die Kompensationsmethoden.** Sie werden am häufigsten gebraucht.

a) Poggendorffs[2]) Methode. Die Fig. 176 zeigt die Schaltung. Darin sind g und G zwei Galvanometer, wovon das eine g nur Stromlosigkeit anzugeben, das andere G nur relative Angaben zu machen braucht. Im Prinzip arbeitet die Methode so, daß jedes, das zu messende und das Vergleichselement, nacheinander in den Stromkreis des gleichen, beiden an Stärke überlegenen Hilfselements gebracht und so im Nebenschluß des Hilfselementstromkreises kompensiert wird. R ist ein Rheostat oder Meßdraht, der dies bewirkt. Es empfiehlt sich, recht große Widerstände und empfindliche Meßinstrumente zu benutzen. Ist der Widerstand bei einer Messung etwa zu klein, so kann man in den rechten Stromkreis noch einen hinzuschalten. Er ist bei der Berechnung natürlich nicht zu berücksichtigen.



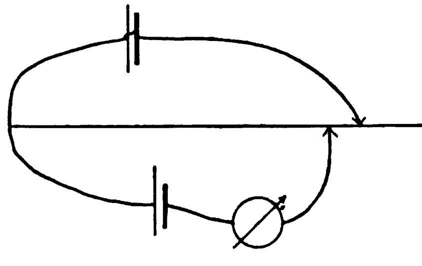
Figur 176.

Sind I und i die Ausschläge, die den Widerständen W und w und den elektromotorischen Kräften E und e entsprechen, so ist die gesuchte elektromotorische Kraft

$$e = \frac{E\,i\,w}{I\,W} \quad .$$

Es ist zweckmäßig, den Widerstand im rechten Stromkreis zu variieren und dann zuzusehen, ob die Mittelwerte sich dadurch ändern, dagegen ist es meist nicht vorteilhaft, die sog. Verbesserungen der Poggendorffschen Methode anzuwenden.

b) Bosschas[3]) Methode. Hier werden nur zwei Stromquellen erfordert, die zu messende und das Normalelement, als welches ein oder mehrere Normalelemente oder ein Akkumulator dienen können. Die Größe der elektromotorischen Normalkraft muß die zu messende übertreffen und konstant sein. Man schließt sie durch kurze, dicke Drähte an einen Gefällsdraht — Meßdraht — an, so daß der eine Kontakt verschiebbar ist. Das zu messende Element wird dieser elektromotorischen Kraft entgegengeschaltet, so daß auch von ihm ein beweglicher Kontakt auf dem Meßdraht gleitet. In seinen Stromkreis ist ein Stromanzeiger geschaltet. Die Widerstände an den Kontakten selbst müssen konstant sein. Der Gefällsdraht, an dessen einem Ende die beiden



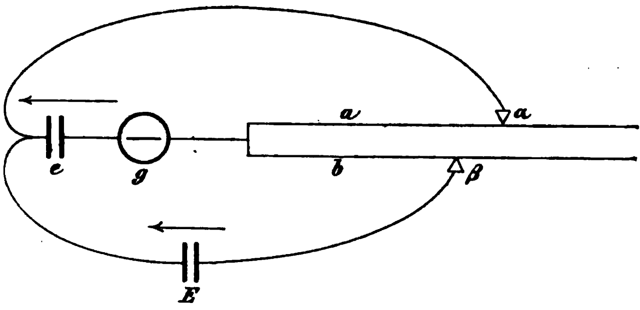
Figur 177.

[1]) W. Beetz, Wied. Ann. **10.** 371. 1880.
[2]) J. C. Poggendorff, Pogg. Ann. **54.** 161. 1841.
[3]) J. Bosscha, Pogg. Ann. **94.** 172. 1855.

festen Anschlüsse in einem Punkt vereinigt sind, zerfällt durch die beiden anderen Kontakte in ein Stück, das beiden Stromkreisen angehört, *a*, und ein anderes, das nur dem Normalelement angehört, *b*. (Fig. 177.) Sind die Abschnitte bei einer zweiten Wahl des einen beweglichen Kontakts *a'* und *b'*, so ergibt sich die gesuchte elektromotorische Kraft:

$$e = \frac{(a - a')E}{a - a' + b - b'} \quad .$$

Die gleiche Beziehung gilt auch, wenn man die Schaltung etwas anders anordnet. Man verzweigt vom einen Pol des zu messenden Elements, das schwächer sein muß, als das Vergleichselement, in zwei Äste (Fig. 178). Der eine führt unmittelbar zu einem beweglichen Platinkontakt, dem anderen ist das stärkere Element entgegengeschaltet und dahinter führt die Leitung zu einem zweiten beweglichen Platinkontakt. Beide Kontakte müssen mit konstantem Widerstand auf zwei Platindrähten gleiten, die die Verzweigung vom zweiten



Figur 178.

Pol des zu messenden Elements darstellen. Zwischen diesem und den beiden Platindrähten liegt ein Galvanometer. Die *a* und *b* sind jetzt die Abschnitte auf den beiden Platindrähten, die Stromlosigkeit entsprechen. Da es nun nur auf die Differenzen der auf den beiden Drähten abgeglichenen Längen ankommt, so können wir die Differenzen selbst einsetzen und die auf dem einen Draht mit *c*, die auf dem anderen mit *d* bezeichnen, und erhalten dann:

$$e = \frac{Ec}{c + d} \quad .$$

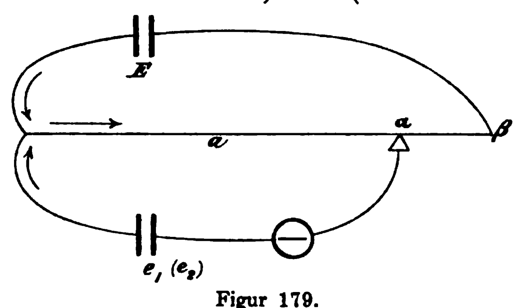
Dabei liegt an dem Draht, dessen Längenunterschiede mit *d* bezeichnet waren, das Hilfselement. Wenn keine Stellung zur Kompensation führt, muß man den Widerstand größer nehmen oder ein kleineres *e* wählen. Schließlich kann man das Drahtpaar auch durch einen Rheostaten ersetzen, von dessen Mitte man abzweigt.

c) Verfahren von Du Bois Reymond.[1]) Macht man bei dem ersten Schema nach Bosscha den einen Kontakt fest, läßt man also diesen Widerstand konstant, so hat man eine Modifikation der Schaltung von Poggendorff. Dann ist *E* wieder eine Hilfssäule und *e* ist bei der einen Messung das zu messende Element, bei der anderen ein Normalelement. Man hat also hier die schwächere elektromotorische Kraft gegen einen Teil der stärkeren in den Nebenschluß gelegt und das Galvanometer im Nebenschluß (Fig. 179). Man mißt die Länge des beiden Kreisen gemeinsamen Stücks. Ist sie *a* und *a'*, so wird:

$$e = e' \cdot \frac{a}{a'} \quad .$$

[1]) E. du Bois-Reymond, Abh. d. Berl. Akad. 1862. 707; Arch. f. Anat. u. Phys. 1867. 419. — H. Pellat, Ann. de chim. et de phys. (5) 24. 5. 1881.

Man kann aber auch das Element E durch ein Normalelement ersetzen, wenn dieses nur stärker ist, als e (z. B. zwei Westons) und muß dann zur Messung, die jetzt nur eine Kompensation fordert, den Widerstand des konstanten Elements und seiner Zuleitungen zum Meßdraht bestimmen. Ist dieser gleich W und ist die Summe der Widerstände auf den beiden Abschnitten des Meßdrahts $a + b$, so erhält man:



Figur 179.

$$e = \frac{a\,E}{W + a + b} \quad .$$

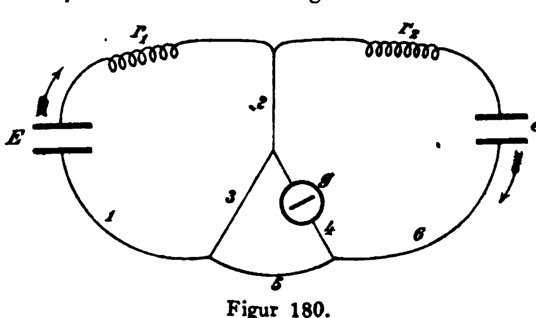
D. h. e wird demjenigen Widerstand proportional, der eben Stromlosigkeit ergibt im Nebenschluß. Es ist klar, daß diese Methode sich auf die vorige reduziert, sobald man die Einzelbestimmung von W dadurch vermeidet, daß man durch Messung eines Normalelements gegen E indirekt die Größe:

$$\frac{E}{W + a + b} = k = \frac{e_0}{a_0}$$

bestimmt. Dann hat man es auch nicht, wie dort nötig, die Widerstände unmittelbar zu bestimmen, sondern kann einfach die Drahtlängen einsetzen. Die Drähte wird man dann wiederum durch einen Rheostaten ersetzen können.

d) Pagliani[1]) hat einen etwas anderen Weg eingeschlagen. Er benutzt die gleiche Schaltung, jedoch anstatt eines Galvanometers eine Zersetzungszelle als Indikator, der das eine Mal einer bekannten, das andere Mal der zu messenden Potentialdifferenz entgegengeschaltet wird.

e) Hoorwegs[2]) Methode. E und e werden in einem Zweige in gleichem Sinne, also hintereinander geschaltet. Dazwischen liegen die Widerstandskästen W und w, der letztere an der e zugewandten Seite (Figur 180). Zwischen beiden Rheostaten zweigt eine Leitung ab, am besten zu einem Meßdraht, dessen anderes Ende mit dem anderen Pol von E einerseits verbunden ist, andererseits aber auch mit dem anderen Pol von e. Von dieser letzteren Leitung aus führt an einer geeigneten Stelle eine Drahtbrücke über ein Galvanometer zu einer Stelle auf dem Meßdraht und teilt diesen in die Widerstände W' und w'.



Figur 180.

Man stellt auf Stromlosigkeit im Galvanometerzweig ein, indem man von einem bestimmten W ausgeht und dazu ein geeignetes w sucht. Dann wird an W etwas geändert, etwa der Betrag A, und nun ist w um einen anderen Betrag B abzuändern, bis wieder Stromlosigkeit im Galvanometerzweig herrscht. Alsdann ist:

$$e = \frac{E\,A\,(W' + w')}{B\,w'} \quad .$$

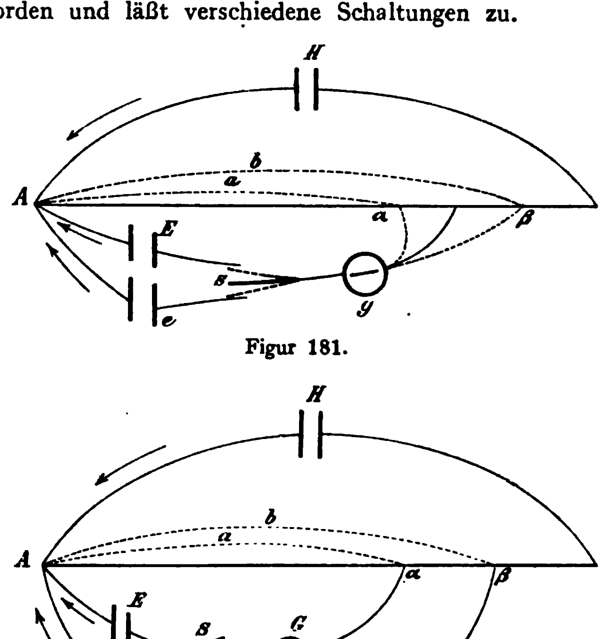
---

[1]) S. Pagliani, Gazz. chim. ital. **21.** 449. 1891.
[2]) Hoorweg, Pogg. Ann. **127.** 140. 1866.

Nimmt man an allen Stellen gleichstarke Drähte, so kann man danach ihre Längen anstatt ihrer Widerstände einsetzen. Der genannte Meßdraht kann natürlich durch Drahtstücke bekannten Widerstands ersetzt werden, wird aber meist eher zur Hand sein als diese.

f) Latimer Clarks[1]) Kompensationsschaltung ist von Fleming als Potentiometer bezeichnet worden und läßt verschiedene Schaltungen zu.

Die Hilfssäule muß auch hier stärker sein als die beiden anderen, kann etwa ein Akkumulator sein. Ihre elektromotorische Kraft sei E, die der beiden anderen e und e_0. Man schließt an die Hilfssäule einen variablen Widerstand und schließt den Kreis durch einen Meßdraht, an dessen Enden zugleich in Gegenschaltung e liegt, das stärker sei als e_0. Ferner liegt in diesem zweiten Ast ein Stromanzeiger (Figur 181 u. 182). Endlich geht vom einen Ende des Meßdrahts noch die Leitung zu dem ebenfalls E gegengeschalteten e_0, an das gleichfalls ein Stromanzeiger sich anschließt, und weiter ein auf dem Meßdraht verschiebbarer Kontakt. In den beiden Nebenschlüssen mit e und e_0 bringt man Stromschlüssel an, die gleichzeitig die beiden Kreise betätigen. Man stellt durch geeignetes Verstellen des Widerstands und des Kontakts auf dem Meßdraht auf Stromlosigkeit bei e und e_0 ein. Dann wird, wenn a die abgegriffene Länge im Stromkreis e_0 ist und b der Rest des Meßdrahts:



Figur 181.

Figur 182.

$$e = e_0 \frac{(a + b)}{a} .$$

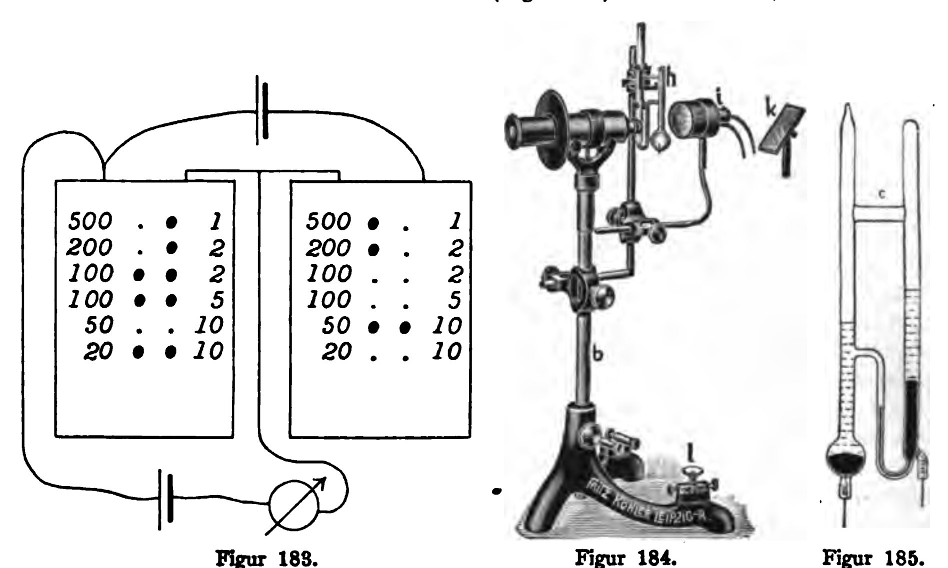
Macht man die Kontakte beider Elemente e und e_0 beweglich auf dem Draht, so ist der Abstand zwischen den beiden Drahtkontakten als b zu nehmen und es gilt dann die gleiche Formel. Dabei spart man den Widerstand. Schließlich kann man auch das eine Galvanometer noch entbehren bei folgender Anordnung:

Man verbindet den alsdann übrig bleibenden einzigen beweglichen Kontakt fest mit dem einen Stromanzeiger und durch einen umlegbaren Schlüssel mit dem einen Element e zuerst, und dann nach Kompensation für dieses mit dem anderen, worauf man wieder kompensiert.

---

[1]) L. Clark, Journ. of tel. engin. **2.** 20. 1873; Phil. Trans. **164.** 1. 1874. — A. Fleming, Phil. Mag. (5) **20.** 126. 1885.

Da sich freilich im allgemeinen E so lange nicht konstant erhält, so ist dann die erste Kompensation zur Vorsicht nochmals zu wiederholen und das Mittel aus der ersten und zweiten Messung zu bilden. Kombiniert man hierbei, was sich wegen der Größe der nötigen Widerstände meist empfehlen wird, Rheostaten, so ist es sehr bequem, zwei ganz gleiche, den einen ganz gestöpselt, den anderen ganz frei, hintereinander zu schalten, und zur Messung jeweils einen Stöpsel nach dem anderen aus dem einen Rheostaten heraus- und in den anderen hineinzustecken, bis Kompensation erzielt ist, und den Widerstand anfangs das eine Mal groß, das andere Mal recht klein zu machen, und zuzusehen, ob alsdann die Galvanometerausschläge sich umkehren. Schließlich kann man auch an Stelle des Galvanometers ein Telephon benutzen, wenn man einen Selbstunterbrecher verwendet (Figur 183).



Figur 183. Figur 184. Figur 185.

Zweckmäßig, weil nicht kostspielig und durch seine eigenen Besonderheiten die galvanischen Elemente vor Inanspruchnahme durch zu starke Ströme bewahrend, ist das Kapillarelektrometer etwa in der Ostwaldschen Form (Figur 184 u. 185). Um es nicht zu beschädigen, darf man stets nur ganz kurze Zeit den Taster des Elektrometerschlüssels niederdrücken, und somit nimmt man auch das zu untersuchende Element nicht sehr in Anspruch. Aus dem gleichen Grunde der Schonung des Elektrometers schaltet man es am besten an den negativen Pol des zu messenden Elements. Denn bei Beginn der Messung ist ja die Kompensation doch nicht erreicht. Es kommt nun öfters vor, daß man über die Vorzeichen nicht im klaren ist wegen der zu geringen elektromotorischen Kraft, die man zu messen beabsichtigt. Dann schaltet man sie zweckmäßig zusammen mit einem Normalelement ein und danach gegen es, und berücksichtigt dann bei der Berechnung die notwendige Subtraktion der Wirkung des Normalelements.

Weniger geeignet ist dieser Elektrometertypus, wenn die Widerstände sehr groß sind, denn dann schlägt es nur träge aus und verliert an Empfindlichkeit. Hier macht gute Isolation viel aus. Man setzt in solchem Falle das Elektrometer ruhig längere Zeit dem nur noch sehr geringen, fast kompensierten Strom aus und läßt dann den Taster los. War die Kompensation noch nicht ganz genau, so macht der Faden in der Kapillare dann eine

schnelle Bewegung, die leichter zu sehen ist. Für gewöhnlich schließt man übrigens das Kapillarelektrometer durch sehr dünne Drähte an an die anderen Instrumente, denn sein eigener Widerstand ist ja doch viel größer, und so hält man es bis auf die kurzen Augenblicke der Messung geschlossen. Einen Taster für diese Umschaltung zeigt Figur 186.

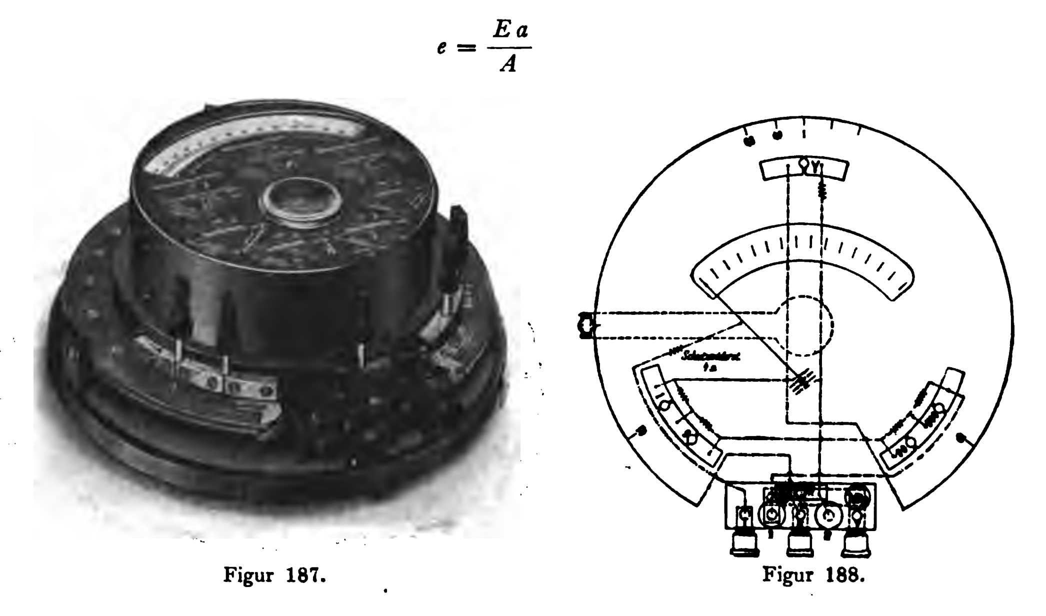


Figur 186.

g) Kompensation mit dem Universalgalvanometer von SIEMENS (Fig. 187 u. 188), wozu eine bequeme Zusammenstellung von Galvanometer, Meßdraht, Widerständen und beliebig verbindbaren Klemmen dient, fußt ebenfalls auf der Benutzung einer Hilfssäule H, die zwischen 3 und 2 eingesetzt wird, nachdem der ganze Widerstand R gestöpselt wurde, der Kontakt zwischen 3 und 4 aber aufgehoben war. (Fig. 189.)

Zwischen 1 und 4 liegt E oder e und die zur Kompensation der beiden nötigen Meßdrahtlängen seien A und a. Dann ist einfach entsprechend DU BOIS REYMONDS Methode:

$$e = \frac{E a}{A}$$



Figur 187. Figur 188.

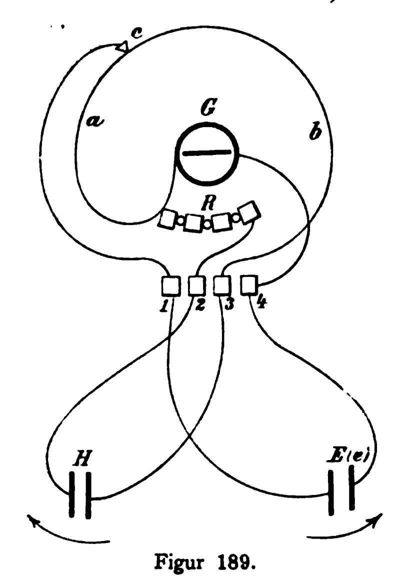
h) REGNAULD[1]) wollte die Kompensation durch eine große Batterie gegengeschalteter Kupfer-Wismut-Thermoelemente bewirken, von denen man die einen Lötstellen auf 0°, die anderen auf 100° halten konnte. Der Gedanke ist ganz originell, hat aber wegen der unvollkommenen Genauigkeit wenig Wert.

i) FEUSSNER[2]) hat in der Phys. Techn. Reichsanstalt einen Kompensationsapparat konstruiert, der bei zweckentsprechender Handhabung sehr genaue Ergebnisse liefert. Das besondere Merkmal dieser Methode ist, daß der Meßdraht durch Widerstandsrollen ersetzt ist, deren Widerstandssumme auch beim Umstellen der Schaltungskurbeln selbsttätig konstant bleibt. Sie ist der Widerstand, der der zu messenden Kette im Stromkreis entgegensteht. In den Nebenschluß dieses Stromkreises ist das Normalelement und der Stromanzeiger gelegt und der Widerstand eben dieses Nebenstromkreises kann verändert werden, ohne daß dies am Widerstand im andern Stromkreis etwas ändert. Dies kommt so zustande, daß im anderen Stromkreis Rollenwider-

---

[1]) J. REGNAULD, Ann. de chim. et de phys. (3) **44.** 453. 1855.
[2]) K. FEUSSNER, Ztschr. f. Instr. 1890. 117.

stände liegen, zu denen mittels gewöhnlicher Kurbeln die beiden Zuleitungen des Normalelementes führen, außerdem aber noch zwei solche, deren Kurbel-Drehpunkte unter sich verbunden beim Umstellen notwendig eine Veränderung des anderen Stromkreises zur Folge haben würden, wäre sie nicht automatisch kompensiert dadurch, daß diese beiden Kurbeln über den Drehpunkt hinaus nach der anderen Seite sich fortsetzen, und so symmetrisch auf gegenüberliegenden Zwillingswiderständen ebensoviel Widerstand im Stromkreis von *e* ausschalten, wie sie auf der anderen Seite in dem von *e* und *E* zugleich ausschalteten. Dazu ist natürlich notwendig, daß diese Doppelkurbeln aus jeweils zwei voneinander isolierten Stücken bestehen. An den Kurbelkontakten können nun störende Übergangswiderstände auftreten, deshalb sind sie vor Staub zu schützen, mit Erdöl oft zu reinigen und am besten mit etwas Mineralöl abzureiben.



Figur 189.

k) Raps[1]) hat einen anderen Kompensationsapparat (Fig. 190—192) angegeben, den Siemens & Halske ausgeführt haben. Auch die Benützung dieses Apparates ist sehr einfach und genau, man kann bei beiden direkt die Tausendstel noch ablesen. Auch hier durchfließt der Strom von *e* automatisch einen konstanten Widerstand. Er besteht aus 10 Hundertohmrollen und 10 Ein-

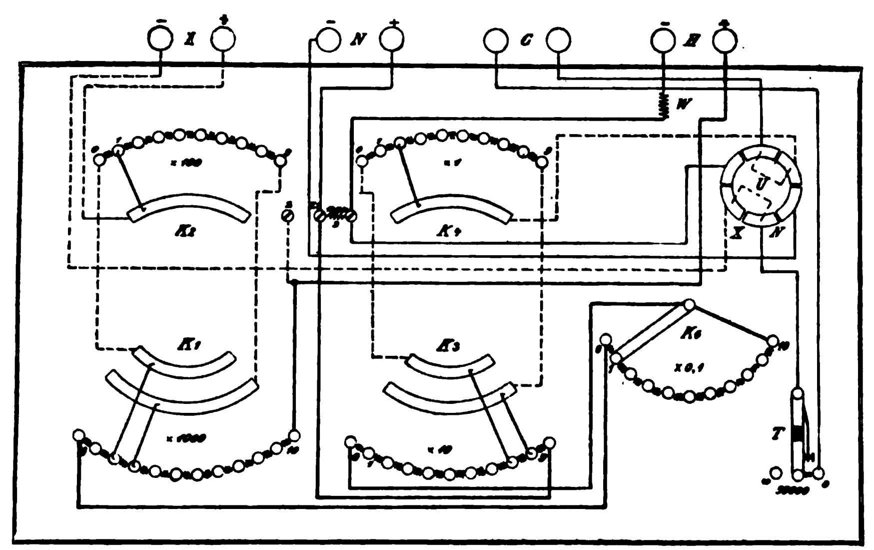

Figur 190.

ohmrollen, von denen durch je eine Kurbel mit je zwei Kontakten weiter abgezweigt wird. Die Kontakte berühren zwei nebeneinanderliegende Rollen und sind voneinander isoliert. Sie führen jeweils zu den Enden von zwei anderen Widerständen. Der Doppelkontakt von den Hundertern zu einem Widerstand von 9 Zehnerrollen und der von den Einern zu einem von 9 0,1-Ohm-

[1]) Raps, Wied. Ann. **55.** 737. 1895.

rollen. Diese beiden letzteren Widerstände sind jeder mit einer einfachen Kurbel versehen und zwischen diese beiden Kurbeln ist Galvanometer und Normalelement gelegt. Das Schaltschema zeigt Figur 191.

Zur Messung stellt man die Doppelkurbeln so, daß der in die Hauptleitung geschaltete Kompensationswiderstand eben noch zu klein ist und kom-



Figur 191.

pensiert erst dann genau. Wenn es auch vorkommen kann, daß hier der Widerstand des Normalelementkreises sich sprungweise ums Zehnfache ändert und das dann Nachteile bedingen kann, so bietet doch die kleinere Zahl der Widerstände gewisse Vorzüge und endlich hat man nur mit zwei Arten von Veränderlichen am Apparat zu tun.



Figur 192.

l) Hausraths[1]) Anordnung vermeidet einen Fehler, der bei den beiden vorigen Apparaten stören kann. Die Kurbelkontakte können dort Übergangswiderstände bedingen, die die Genauigkeit recht beeinträchtigen und außerdem sind diese Stellen unter Umständen durch Thermokräfte nachteilig. Die Kurbeln sind also hier im Meßzweig vermieden. Der Strom der zu messenden Kette verzweigt sich in zwei Äste ungleichen Widerstandes. Der eine verhält sich zum anderen wie 10:1 oder eine Potenz hiervon. Das wird so erreicht, daß ein Meßdraht gewählt wird, auf dessen mittleren Teil die Zuleitung des zu messenden Stroms fällt und an dessen Enden das Galvanometer und Normalelement liegen. Dieser mittlere Teil hat einen großen Widerstand pro Längeneinheit (z. B. 1 Ohm jeweils). Die Rückleitung des zu messenden Stroms geht von den beiden Seitenstücken des Meßdrahtes aus, die kleineren Widerstand pro Längeneinheit haben (z. B. 0,1 Ohm jeweils). Automatische Vorrichtungen bewirken, daß die Summe der Leitfähigkeiten rechts und links

---

1) Hausrath, Ann. d. Phys. **17.** 735. 1905; Ztschr. f. Instr. 1907. 309.

vom Mittelkontakt auf dem Meßdraht unverändert bleibt, wenn man die drei Kontakte zur Kompensation verschiebt. Hierbei verfährt man, wie bei Wägungen, stellt zuerst grob ein, feiner mit dem einen und endlich genau mit dem letzten Seitenkontakt ein.

m) Diesselhorst[1]) hat ähnliches mit Kurbeln erreicht (Fig. 193). Der Normalelementkreis mit Galvanometer ist durch drei Dekaden geschlossen. Ihnen stehen



Figur 193.

drei vollkommen gleiche andere Dekaden gegenüber und drei Diagonalkurbeln verbinden die gegenüberliegenden Widerstände. Die mittlere Diagonale jedoch ist in der Mitte unterbrochen und von ihren beiden Hälften führen die Leitungen zu dem zu messenden Element. Der mittlere Widerstand besteht aus 11 Einohmstücken und die beiden äußeren aus je 10 0,11 Ohmrollen. Zwischen die drei Dekaden auf einer Seite sind noch besondere Widerstände eingeschaltet. Der Widerstand der beiden Zweige des zu messenden Stromes sei

$$w_1 = 12{,}1 + b + c \quad ,$$
$$w_2 = 12{,}1 + d \quad .$$

c und d sind wegen der Übergangswiderstände groß gewählt, und so, daß $w_2 = 10\,w_1$. Daher ist

$$i_1 = \frac{10\,i}{11}\,, \quad i_2 = \frac{1\,i}{11} \quad .$$

Ferner ist $b = 0{,}11$ Ohm. Stehen die Kurbeln an den Stellen x, y, z, so sind dort die Spannungen P_x, P_y, P_z und es wird daher

$$P_x - P_y = \frac{10\,i}{11}\left(x + 1 + b + 0{,}11\,y\right) = i\left(\frac{10}{11}\,x + 0{,}1\,y + \frac{10}{11} + 0{,}1\right)$$

$$P_x - P_z = \frac{1\,i}{11}\left((10 - x) + 0{,}11\,(10 - z)\right) = i\left(-\frac{1}{11}\,x - 0.01\,z + \frac{10}{11} + 0{,}1\right)$$

$$P_z - P_y = i\,(x + 0{,}1\,y + 0{,}01\,z)\ \text{Volt} \quad .$$

[1]) Diesselhorst, Ztschr. f. Instr. 1906. 297; 1908. 1.

Dieser letztere Wert ist der des zu messenden Elements. Man bringt in praxi mit Hilfe geeigneter Widerstände zuerst einen Strom i zustande, der einer bequemen Zehnerpotenz gleich ist und bedient sich dabei eines Westonelements.

Legt man nun andere Spannungen an den Apparat und kompensiert gegen i, so erhält man unmittelbar ihre Beträge auf drei Stellen genau. Höhere Genauigkeit erzielt man durch Ablesen des Galvanometerausschlags, wobei man am besten die Empfindlichkeit durch die Abgleichung der Widerstände oder anderen Skalenabstand so ändert, daß 100 Skalenteile einer Einheit der dritten Dekade gleich werden.

Die Kurbelkontakte schaden hier nicht, weil die Widerstände nur in dem zum Meßkreis parallelen Nebenschluß auftreten können und dort wegen der Größe von c und d unschädlich bleiben. Man eliminiert den Nullpunktsfehler des Apparates, indem man alle Kurbeln auf Null stellt und den übrigbleibenden Galvanometerausschlag in Einheiten der letzten Dezimale umgerechnet von allen Messungsergebnissen abzieht.[1])

Die Meßbereiche sind bei diesen Apparaten sehr groß.

Es gibt noch zahlreiche andere Modifikationen der Kompensationsmethode, so von v. Waltenhofen[2]), Fuchs[3]), Carhart[4]), Paalzow[5]), F. Neumann, Negreanu u. a.

3. Von den **Strommethoden** sind die folgenden am wichtigsten.

a) Ohms Anordnung. Man schließt das Element durch einen Rheostaten und einen empfindlichen Stromanzeiger, z. B. ein gutes Galvanometer und wählt den Widerstand so, daß der Ausschlag bequem liegt. Dann vertauscht man das Element mit dem Normalelement und verändert den Widerstand so, daß der Ausschlag wieder der gleiche wird. Waren die Widerstände sehr groß, so kann man die anderen im Stromkreis daneben vernachlässigen und bekommt:

$$e = E\frac{w}{W} \quad .$$

Andernfalls muß man unter W und w die Gesamtwiderstände der Stromkreise in beiden Fällen verstehen. Nimmt man ein ausreichend empfindliches Galvanoskop, so kann man stets die Widerstände groß genug nehmen und gewinnt dadurch den weiteren Vorteil, daß der Stromschluß dem Element nicht zu viel Strom entnimmt.

b) Fechner mißt mittels Galvanometers die Ausschläge selbst, macht sie also nicht gleich, wie Ohm. Dann erhält man

$$e = E\frac{i\,w}{I\,W}$$

und wenn man die Widerstände sehr groß genommen hat, so daß man die anderen Widerstände im Stromkreis vernachlässigen kann, so braucht man die Widerstände gar nicht zu kennen. Sie fallen dann aus der Rechnung heraus. Die Messung erfolgt in beiden Fällen, wie oben unter 1., indem man zuerst das eine Element einsetzt und den Ausschlag abliest und dann das gleiche tut mit anderen.

c) Fechner hat auch beide Elemente zugleich in den gleichen Stromkreis gebracht und zwar einmal, indem er sie miteinander, das andere Mal,

---

[1]) W. P. White, Ztschr. f. Instr. 1907. 210; Phys. Review. **25.** 334. 1907.
[2]) v. Waltenhofen, Dingl. Journ. **172.** 1864.
[3]) P. Fuchs, Wied. Ann. **11.** 795. 1880.
[4]) H. S. Carhart, Sill. Journ. (3) **27.** 374. 1884.
[5]) A. Paalzow, Pogg. Ann. **135.** 321. 1868.

indem er sie gegeneinander schaltete. Die Summe ihrer Widerstände bleibt dabei natürlich die gleiche. Man schaltet einen sehr großen Widerstand ein und wählt ein sehr empfindliches Galvanometer, damit man mit möglichst kleinen Ausschlägen auskommt. Ist die Stromstärke bei Hintereinanderschaltung I, bei Gegeneinanderschaltung i, so wird:

$$e = E\frac{I-i}{I+i} \quad .$$

Man darf hier nur sehr kurze Zeit den Strom schließen aus dem gleichen Grund, der zur Anwendung der sehr schwachen Ströme zwingt.

d) Eine nur bei konstanten Elementen anwendbare Methode ist die der Arbeitsleistung und kalorimetrischen Messung. Ist A das elektrische Wärmeäquivalent und $M = it$ die durchgegangene Elektrizitätsmenge, Q die im Schließungsdraht, der im Kalorimeter liegt, entwickelte Wärmemenge, so wird

$$e = \frac{AQ}{M} \quad .$$

Bei der geringen Genauigkeit der kalorimetrischen Methoden und der Notwendigkeit sehr hoher Widerstände im Kalorimeterdraht — sonst käme die Joulesche Wärmeentwicklung in anderen Teilen des Stromkreises, vor allem im Element selbst noch in Betracht — wird man diese Methode nur dann benützen, wenn man an der Verwendung besserer Methoden durch bestimmte Gründe gehindert ist.

e) Die absolute Messung elektromotorischer Kräfte. Alle die beschriebenen Methoden liefern die absolute elektromotorische Kraft, sobald die des Vergleichselements in absolutem Maß, etwa in Volt bekannt ist. Widerstände und Stromstärken muß man dann, wenn nicht nur ihre Verhältniszahlen in die Formeln eingehen, in Ohm und Ampere kennen.

Die elektrometrischen Methoden sind hier wiederum die besten und einwandfreisten, aber die Kompensation ist bequemer.

Bei den Kompensationsmethoden wird die Rechnung sehr einfach, so bei Poggendorffs Anordnung:

$$e = i w$$

bei der von Du Bois Reymond:

$$e = K a \, .$$

Darin bestimmt man die Konstante K durch Einschalten eines Elements von bekannter elektromotorischer Kraft. Ähnlich wird man nach Latimer Clark[1]) verfahren. Nicht einfach, aber sehr brauchbar ist die Methode von Rayleigh und Mrs. Sidgwick.[2]) Empfohlen als genau wird ferner die Kompensation durch magnetelektrische Kraft (Rotation eines Magneten in einer Spule, von welchen beiden die Konstanten bekannt sind und so sehr genaue Berechnung erlauben), die Limb[3]) vorschlug.

Man kann beim Kompensieren auch den Meßdraht nur zum Einstellen verwenden, wenn man das stärkere Hilfselement an seine Enden legt und vom einen Ende des Meßdrahtes eine Leitung zu einem verschiebbaren Kontakt führt, in die ein Spannungsmesser (Voltmeter) eingeschaltet ist und die ihrerseits am Spannungsmesser in Nebenschluß ein Galvanometer und das

---

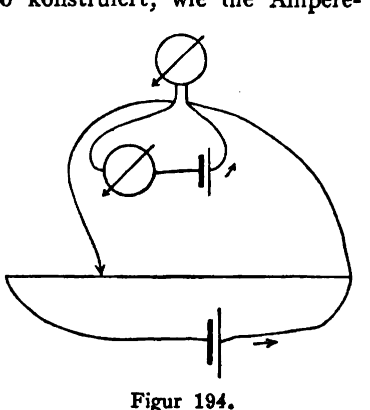
[1]) L. Clark, Trans. Roy. Soc. 1873; Journ. of tel. engin. **7**. 85.

[2]) Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick, Trans. Roy. Soc. 1884. 411.

[3]) Limb, Compt. rend. **118**. 1198. 1894; Journ. d. Phys. (3) **5**. 61. 1896; Ann. de chim. et de phys. (7) **8**. 145. 1896.

zu messende Element enthält. Die Schaltung des Elements erfolgt gegen das Hilfselement, wie Figur 194 zeigt.

Die genannten Spannungsmesser sind ebenso konstruiert, wie die Amperemeter (siehe dort), unterscheiden sich aber von diesen durch ihren sehr großen Widerstand. Er bewirkt, daß man den Widerstand der Stromquelle daneben vernachlässigen kann und somit unmittelbar die Skale des Instruments in Ampere·Ohm, also in Volt eichen kann. Man muß hier darauf achten, daß die Leitungen keinen von der Temperatur stark abhängigen Widerstand haben. Es kommt öfters vor, daß der Widerstand des Instruments nicht ausreicht. Dann schaltet man vor es noch einmal seinen 9fachen oder 99 oder 999fachen Widerstand. Dadurch wachsen die an der Skala abgelesenen Spannungen auf das 10 oder 100 oder 1000fache. Solche Zusatzwiderstände sind den Instrumenten oft beigegeben und erweitern somit seinen Meßbereich in bequemster Weise. Das gilt namentlich von den WESTON-Zeigern.



Figur 194.

Bei der eben beschriebenen Anordnung zeigt der Spannungsmesser die richtige Spannung von e nur dann an, wenn sein eigener Widerstand so groß ist, daß der von e und der vom Galvanometer daneben verschwindet. Hat man nicht kompensiert, so findet man diejenige Potentialdifferenz (Klemmenspannung), die dem Zustand des Elements bei dem herrschenden Strom (und nach der betreffenden durch die vorherige Stromschließung bedingten Stromentnahme) entspricht, hat man kompensiert, so ergibt die Messung am Spannungsmesser unmittelbar die elektromotorische Kraft. Dies führt schon auf die

Strommethoden. Man schließt entweder durch ein Galvanometer mit vorgeschaltetem Ballast. Ist die Summe dieser Widerstände W, die des Elements w, die Stromstärke I, so wird

$$e = (W + w)\,I\,.$$

Ist das Galvanometer recht empfindlich, so kann man oft den Widerstand des Elements und sogar den des Meßinstruments vernachlässigen. Wenn der Widerstand des Elements von der Stromstärke nicht abhängt, was freilich nicht oft der Fall sein wird, so kann man die Spannungs-Stromstärkekurve (Stromspannungskurve) durch Veränderung des Widerstandes aufnehmen.

Man kann auch den Widerstand von Element und Galvanometer nach der OHMschen Methode eliminieren. Man schließt dazu den Strom durch einen Rheostaten und ein Galvanometer. Findet man bei den Widerständen W und w die Ströme I und i, so wird

$$e = I\,i\,\frac{(w - W)}{I - i}\,.$$

Die übrigen Widerstände fallen heraus. Man wählt den einen Strom halb so groß, wie den anderen. Hat man eine Tangentenbussole, so sind 35^0 und 55^0 Ausschlag am besten.

Endlich kann man die Spannung des Elements auch mit einem Spannungsmesser unmittelbar ablesen, wenn der Widerstand des Instruments groß genug ist oder man einen von ausreichender Größe beigeschaltet hat.

Genau genommen gehören die Strommethoden überhaupt nicht zu denen der elektromotorischen Kraft eines Elements. Denn als solche definiert man die Spannung an seinen Polen bei Stromlosigkeit. Vielmehr können die Strommethoden ihrem Wesen nach nur die

B. Methoden zur Bestimmung der Klemmenspannung liefern, als die man die Spannungsdifferenz an den Polen einer Stromquelle bezeichnet, während sie Strom gibt. Sie heißt wohl auch Polspannung. Ist der Widerstand des Elements nicht gegen die übrigen im Stromkreis zu vernachlässigen, so nimmt die Formel zur Berechnung der Klemmenspannung die Form an:

$$P = E \cdot \frac{W}{W + w} \quad .$$

Darin ist E die elektromotorische Kraft. Die Klemmenspannung kann also nur kleiner sein.

Unter Umständen hat man größere galvanische Kombinationen und will zwischen ihren Teilen bestehende Potentialdifferenzen messen. Dazu verfährt man, wie stets zur Spannungsmessung mit Voltmetern. Man schließt an die beiden Punkte, zwischen denen die Potentialdifferenz gemessen werden soll, einen Nebenschluß, tunlichst von hohem Widerstand, in den man ein Galvanometer legt. Mißt man daran den Strom I und hat der gesamte Nebenschluß den Widerstand w, so wird die Potentialdifferenz:

$$e' = Iw \quad .$$

Statt dessen kann man auch unmittelbar ein Voltmeter mit ausreichendem Widerstand einsetzen und liest an ihm die Voltzahl ohne weiteres ab. Oder man vermeidet den Nebenschluß überhaupt und legt ein Elektrometer zwischen die Punkte, zwischen denen die Spannungsdifferenz gemessen werden soll.

Hat man freilich einen Nebenschluß angelegt und kann man seinen Widerstand neben den übrigen nicht als sehr groß ansehen, so ist neben seinem Betrag W noch der der ganzen Hauptleitung einschließlich des Elements, das den Strom abgibt, aber abgesehen von dem Stück, das zugleich dem Nebenstromkreis angehört $= W'$ zu bestimmen, und endlich der des eben genannten Stückes w und dann gilt die Formel:

$$e' = i \left(W + \frac{W' w}{W' + w}\right) \quad .$$

Endlich kann man auch die beiden Punkte, zwischen denen man die Spannung zu kennen wünscht, an die beiden Belegungen eines Kondensators anlegen und diesen dann durch ein ballistisches Galvanometer entladen.

C. Bestimmung des Widerstands galvanischer Elemente.

Diese Größe ist meist wenig definiert und es hat deshalb wenig Wert, mehr als Ungefährwerte dafür anzugeben für gegebene Elementtypen. Denn der Widerstand hängt von der geometrischen Anordnung und den Dimensionen im Element weitgehend ab, ferner von der mehr oder minder zufälligen Beschaffenheit der Elektrodenoberflächen und auch von ihrer inneren Struktur, von der Konzentration der benutzten Lösungen, von ihrer Temperatur und vor allem von der Stromstärke. Die Bestimmung der Widerstände wird in dem Abschnitt: Methoden zur Bestimmung von Widerständen behandelt.

D. Messung der elektrischen Arbeit und verwandter Größen.

Diese Größen sind nur für konstante Elemente von Bedeutung, denn bei den inkonstanten hängen sie im allgemeinen zu sehr von der Stromentnahme ab.

Die elektrische Arbeit, meist in Wattstunden oder in Kilowattstunden ausgedrückt, läßt sich kalorimetrisch messen in jedem Falle, indirekt durch elektrische Methoden erfolgreich meist nur bei konstanten Elementen. Da ist sie dann $dA = e \cdot i \cdot dt$, worin e die Klemmenspannung, i die Stromstärke und dt ein Zeitelement ist. Da i und e im allgemeinen von t abhängen, so ist für eine endliche Zeit anzusetzen:

$$A = \int eidt \quad .$$

Erstreckt man das Integral vom Anfang der Wirksamkeit des Elements bis zu seiner völligen Erschöpfung, also bis es im äußeren Stromkreis gar keine Wirkung mehr erzielt, so hat man die Größe erhalten, die man als die Arbeitskapazität des Elements bezeichnet und ebenfalls in Wattstunden angibt.

Von ihr ist scharf zu scheiden eine andere Kapazität, die Stromkapazität. Sie ist das Integral:

$$\int idt$$

und gibt an, welche Elektrizitätsmenge in maximo von einem Element von Anfang an bis zu seiner Erschöpfung geliefert werden kann.

Beide Integrale kann man natürlich mit mehr oder minder vollkommener Annäherung ersetzen durch die Produkte:

$$EIT \quad \text{und} \quad It \quad ,$$

worin E und I entsprechende Mittelwerte bedeuten.

Die in der Zeiteinheit gelieferte Arbeit nennt man die elektrische Leistung oder den Effekt und drückt ihn in Watt oder Kilowatt aus, also in Voltampere bzw. Voltcoulomb pro Sekunde.

Der Effekt ist also:

$$L = ei \quad \text{oder} \quad i^2w \quad \text{oder} \quad \frac{e^2}{w} \quad .$$

Ein Teil dieses Effekts, den man durch Messung von je zweien der drei Größen e, i, w ermittelt, kommt zur Ausnützung im äußeren Stromkreis, ein anderer wird zur Überwindung des inneren Widerstands verwendet. Der letztere ergibt sich durch Multiplikation des Gesamteffekts mit dem Verhältnis des inneren Widerstands des Elements zum Gesamtwiderstand des ganzen Stromkreises. Dieser Verlust heißt der Zerstreuungsgrad. Seine Differenz, also der ausgenutzte Bruchteil des Effekts, dividiert durch den ganzen Effekt der Nutzeffekt oder der Wirkungsgrad.

IV. Die Normalelemente.

Normalelemente sind solche galvanische Elemente, deren elektromotorische Kraft genau bekannt und so vollkommen reproduzierbar ist, daß man von Individuum zu Individuum keinen merklichen Unterschied gewahren kann und ebensowenig eine Änderung mit der Zeit. Die Ursachen für etwaige Schädigung dieser notwendigen Eigenschaften müssen also genau bekannt sein in jedem Falle, so daß man sie durch sachgemäßes Verfahren vermeiden kann. Wünschenswert ist ferner, daß ein Normalelement eine von der Temperatur nur wenig abhängige elektromotorische Kraft habe. Der Temperaturkoeffizient, der sich in Strenge nicht auf Null bringen läßt, muß also klein und dazu noch ganz genau bekannt sein.

Der Zweck der Normalelemente ist ausschließlich der der Messung von Spannungen und damit indirekt der, Spannungen, Stromstärken, Widerstände usw. auf absolutes Maß zurückzuführen. In der Praxis sind Widerstände und Spannungen die Normalen. Gesetzlich jedoch Widerstände und Stromstärken, definiert durch Ohm und Silbercoulombmeter. Das ist wegen der sehr viel weniger genauen Definiertheit der letzteren unzweckmäßig. Zur Stromlieferung im gewöhnlichen Sinne dienen die Normalelemente also nicht. Im Gegenteil, sie werden durch solche Benutzung geschädigt, vorübergehend, wenn sie kurz genug dauert, andernfalls können sie dadurch unbrauchbar werden.

Die Normalelemente dürfen daher nur offen, also bei elektrometrischen Methoden oder wenn geschlossen, dann nur mit Vorschaltung so großer Widerstände benutzt werden, daß nur winzige Ströme ihnen entnommen werden und auch diese nur auf kurze Zeit.

Ihrem Zwecke können die Normalelemente nur dann ausreichend genügen, wenn ihre Eigenschaften schon völlig durch die Art ihrer Herstellung bedingt und nicht erst nachträglich durch Eingriffe oder dgl. auf den normalen Wert gebracht werden.

Daher können nur sehr definierte Stoffe, deren elektromotorische Wirksamkeit nicht von Zufällen abhängt, darin Verwendung finden. An Metallen also wird man die flüssigen vorziehen, weil sie allein vom Einfluß des Gefüges und der sehr veränderlichen Oberfläche ausreichend frei gemacht werden können. Als Elektrolyt wird man einen wählen, dessen Lösungsmittel leicht sehr rein zu erhalten ist, also einen wäßrigen, und weiter wird man darin einen gut kristallisierbaren Stoff lösen, um auch dessen Reinheit leicht versichert sein zu können. Diaphragmen aller Art wird man vermeiden. Das bringt einige Schwierigkeiten mit sich, weil alle Normalelemente, die sich bewährt haben, viergliedrig sein mußten.

Trotz dieser vielen und hohen Anforderungen haben sich einige Normalelemente konstruieren lassen, die ihnen allen ganz ausreichend entsprechen, so daß man auch dieses Kapitel als ein ziemlich abgeschlossenes in der Elektrochemie ansehen darf.

Immerhin läßt die Genauigkeit, womit man eine bestimmte elektromotorische Kraft durch ein Normalelement zu reproduzieren vermag, noch zu wünschen übrig — man kommt heute zu etwa einem Zehntausendstel —, wenn man sie mit der der heutigen Präzisionswiderstände vergleicht (Bruchteile von Zehntausendsteln), obgleich sie die der Stromstärken weit übertrifft (siehe weiter unten).

Noch wichtiger als die Reproduzierbarkeit ist die bloße Konstanz der Normalelemente. Denn wenn sie vorhanden ist, kann man eines als Norm aufstellen und die anderen danach eichen. Doch sind beide Eigenschaften auf hohe Vollkommenheit gebracht, vor allem durch zweckmäßige Auswahl der Stoffe.

Da jede Änderung der chemischen Zusammensetzung des Elektrolyten in einem Element eine Änderung der Spannung mit sich bringt, und da das gleiche gilt von einer Änderung der chemischen Natur der Elektrodenoberflächen, so darf ein ideal unveränderliches Element — die Unveränderlichkeit bezieht sich nur auf die Spannung bei nicht schneller Stromentnahme oder bei Stromlosigkeit und unter gleichen äußeren Bedingungen (Druck, Temperatur) — keine Zusammensetzungsänderung seiner homogenen Komponenten erfahren, wenn es ruht oder schwachen Strom liefert. Wohl aber dürfen sich die Komponenten ihrer Masse nach ändern. Es darf sich also Metall am einen Pol niederschlagen, am anderen auflösen. Die in sich homogenen, voneinander durch Unstetigkeitsflächen getrennten räumlichen Teile eines Systems nennt man in der physikalischen Chemie seine Phasen. Dabei zählt man räumlich getrennte, untereinander aber ihrer inneren Beschaffenheit nach vollkommen gleiche räumliche Teile (z. B. feste Stücke desselben Stoffs) nur als eine Phase. Die Thermodynamik zeigt, daß unter gegebenen Bedingungen (Mindestzahl der erforderlichen Bestandteile, Druck, Temperatur) zwischen verschiedenen Phasen ein chemisches Gleichgewicht bestehen kann, das innerhalb gewisser Grenzen nicht abhängt von der absoluten Menge jeder Phase. Diese Grenzen sind durch die Beteiligung der Oberflächenenergie bedingt. Solange ihr relativer Anteil an der Energie des Gebildes klein ist, hängt das Gleichgewicht nicht ab von der absoluten Masse der Phasen. Wenn jedoch die Stoffe in sehr feiner Verteilung (feines Pulver, Emulsion usw., nicht Lösung) vorliegen, so hängt das Gleichgewicht, d. h. die prozentualen Konzentrationen der Lösungen oder Gasgemische, noch ab davon, ob man an jedes Teilchen der fein verteilten Phase noch etwas daranwachsen läßt oder etwas davon weglöst. Da nun ferner die Teilchen tatsächlich nie untereinander gleiche Größe haben, so werden, dem Bestreben nach Oberflächenverkleinerung weichend, die größeren Teilchen die kleineren aufzehren und im Gefolge davon werden sich die Konzentrationen im umgebenden Medium ändern. Daraus ergibt sich, daß ein Element, das sehr fein verteilte Phasen enthält, praktisch solange nicht konstant sein kann, auch im Ruhezustand, als die Änderung der Teilchengröße überhaupt noch merklich ist. Zweitens, daß ein Element, das keine fein verteilten Phasen enthält, deshalb noch im allgemeinen durchaus nicht unveränderlich sein wird. Vielmehr muß die zweite Bedingung erfüllt sein, daß alle Phasen im Element auch in jeder anderen Hinsicht im Gleichgewicht miteinander stehen, außer in derjenigen, die den stromliefernden Vorgang ermöglicht. Und auch in dieser letzteren Hinsicht ist noch eine Forderung zu stellen. Wenn auch im Prinzip in jedem Element der stromliefernde Vorgang auch ohne Stromschluß (und so natürlich ohne Nutzleistung) erfolgen muß aus thermodynamischen Gründen, so muß er doch so außerordentlich langsam verlaufen, daß er in absehbarer Zeit vernachlässigt werden kann. Will man die bloße Beschleunigung eines an sich verlaufenden Vorgangs immer, der Vorgang sei, welcher er wolle, als Katalyse bezeichnen, so kann man auch die Schließung des Stromes in jeder Kette als einfachsten Fall von Katalyse ansehen. Ohne die Diffusion fände der Vorgang jedoch nur bei Stromschluß statt, sonst aber gar nicht.

Die Jägersche Definition, wonach ein Normalelement ein im Gleichgewicht befindliches umkehrbares chemisches System mit konstanten Phasen sei, ist also in der genannten Weise einzuschränken. Denn, wenn man sie wörtlich nimmt, widerspricht sie dem zweiten Hauptsatz.

Bei Stromlieferung hat das System folgende Bedingungen zu erfüllen: Die Phasen müssen konstante Zusammensetzung auch noch bei Stromschluß behalten, sonst ist es inkonstant bei Stromlieferung. Doch stellt man wegen der Natur der Meßmethoden und unserer thermodynamischen Formeln an die

Stromlieferung selbst nur sehr kleine Anforderungen. Denn man benötigt stets nur winzige Ströme.

Außerdem dürfen bei Stromschluß nur stromliefernde Vorgänge im Element sich abspielen, sonst arbeitet es nicht umkehrbar (siehe weiter unten, Theorie der Ketten).

Die genannten Bedingungen haben sich bisher nur bei einigen Hydroketten mit Metallelektroden leidlich erfüllen lassen.

Sind somit die Bedingungen festgelegt, die ein Element haben muß, um ohne Stromschluß sich nicht zu ändern, so kommen dazu andere, die seine Leistungen bei Stromschluß betreffen.

Da hierbei eine gewisse Menge Metall aus der Lösung niedergeschlagen oder in ihr aufgelöst wird, so muß ihre Konzentration sich ändern. Deshalb hat man den Elektrolyten durch Gegenwart des festen Salzes gesättigt zu halten, dessen Metall bei Stromschluß beteiligt ist.

Zweitens enthält jedes leidlich konstante Element einen Depolarisator. So die Daniell-Ketten Kupfersulfat oder andere Kupfersalze. Soll bei Stromschluß nicht trotz Depolarisation infolge von Konzentrationsänderungen die Spannung sich ändern, so muß auch die Konzentration dieser Salze durch Gegenwart festen Salzes (Bodenkörpers) auf dem Sättigungswert erhalten werden. Nun dürfen sich diese Salze nicht vermischen, und dazu bedarf man eines Diaphragmas. Das steigert einerseits den inneren Widerstand, andererseits verzögert es nur die Vermischung, verhindert sie also nicht, und damit ist die oben genannte Bedingung konstanter Phasen im Element nicht erfüllt. Die Daniell-Elemente können also nicht strengeren Anforderungen an Normalelemente gerecht werden.

Die Gibbssche Phasenregel besagt bekanntlich, daß die Zahl der Freiheiten vermehrt um die Zahl der Phasen gleich ist der um 2 vermehrten analytischen Mindestzahl der Bestandteile:

$$\varphi + f = b + 2 \quad .$$

Nun läßt sich die Phasenregel nur auf Gleichgewichte anwenden und solche sind nur bei Anbringung halbdurchlässiger Wände möglich in Lösungen zweier verschiedener Salze im selben Lösungsmittel, wenn sich die Salze nicht vermischen sollen. Dann aber nimmt die Phasenregel eine andere Form an.

Es ist nicht erlaubt, beide Elektroden als feste Phasen zu zählen. Denn wären beide vorhanden, so läge kein Gleichgewicht vor. Dann hätte man wieder den Widerspruch gegen den zweiten Hauptsatz und Stromschluß wäre nicht mehr einer Katalyse vergleichbar. Setzen wir also eine Lösungselektrode voraus (z. B. Zn oder Cd), ein Salz von ihr als Bodenkörper und gelöst, so hat man 4 Phasen: Dampf, Lösung, Salz, Metall und 3 Bestandteile: Metall, Salz, Wasser, also eine Freiheit. Verfügt man über sie durch Wahl dei Temperatur, so wird durch eine beliebige Gleichgewichtsstörung (Einbringen der anderen Elektrode mit oder ohne Stromschluß, im letzteren Fall geht es nur schneller) nur die relative Menge der Phasen verändert werden können, nicht die Zusammensetzung. So ist hier die Phasenregel anzuwenden.

Man bedarf nun außer dem Elektrolyten noch eines Depolarisators. Da es zufolge der Thermodynamik keine unlöslichen Stoffe gibt, so muß jeder feste Depolarisator, den man zufügt, vergleichbar der zweiten Elektrode das Gleichgewicht stören. Das wird unmerklich sein, wenn er nur unmerklich sich löst, wie z. B. Mangansuperoxyd oder Bleisuperoxyd, und dabei, wie diese den Strom gut leitet. Dafür haben derartige Stoffe den Nachteil, daß sie ihrer Porosität und Feinkörnigkeit wegen keine ausreichende Konstanz der Leit-

fähigkeit besitzen, auch rein mechanisch leicht Korn- oder Formänderungen und dergleichen unterliegen, womit dann der innere Widerstand der Elemente sich ändert oder auch wohl — bei ausreichender Feinkörnigkeit — die Spannung. Mögen es diese oder andere Ursachen gewesen sein, man hat noch kein Normalelement von diesem Typus konstruiert, freilich benützt man häufig Akkumulatoren als ungenaue Normalen.

Wollte man einen fast unlöslichen Stoff, wie die genannten Oxyde sind, doch einen schlechtleitenden verwenden, so käme man zu Ketten, die sich ungemein leicht polarisieren. Denn die Polarisation kann dann nur durch die kleine Spur gelösten Stoffes beseitigt werden und diese ist nach sehr kurzer Stromentnahme, wenn die Stromstärke nicht außerordentlich klein genommen wird, praktisch aus der Lösung beseitigt. Damit tritt dann eine starke Polarisation auf. Das Element ist dann zu wenig konstant, um noch als Spannungsnormale dienen zu können.

Man hat daher einen Kompromiß schließen müssen und das geschah zum ersten Mal durch LATIMER CLARK, der das Merkurosulfat als Depolarisator einführte. Es leitet zwar nicht metallisch, aber es hat eine merkliche und, wie sich ergab, ausreichende Löslichkeit, um ein für die schwachen Ströme in Normalelementen guter Depolarisator zu sein. 0,05% des Salzes enthält die bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung des Salzes.

Bei Anwendung eines löslichen Depolarisators und im Prinzip ist jeder ein solcher, kann man noch weniger, als ohne ihn die Stoffe im Element als im Gleichgewicht befindlich ansehen. Zwar läßt sich aus den drei Bestandteilen Mercurosulfat, Kaliumsulfat, Wasser ein vierphasiges System aufbauen, das bei gegebener Temperatur jeden weiteren Eingriff mit bloßer Mengenveränderung der im übrigen konstant bleibenden Phasen beantwortet, und das gilt auch noch, wenn man als vierte Phase und vierten Bestandteil etwas Quecksilber hinzubringt. Setzt man jedoch die zweite Lösungselektrode ein, so kann sie mit dem Mercurosulfat nicht im Gleichgewicht sein, sondern löst sich zu Sulfat, während Quecksilber ausfällt und so wird das Mercurosulfat aufgezehrt. Das geht jedoch, wenn man diese Diffusion nicht zu sehr erleichtert durch kurze Wege und hohe Temperatur, langsam genug und so bleibt das Element doch sehr lange Zeit auf dem gleichen Stand. Um so mehr natürlich, wenn man auch der Lösungselektrode zuerst schon Quecksilber zugesetzt hat, so daß sie aus einem Amalgam besteht, an dessen Konzentration das Hinzukommen von etwas mehr Quecksilber prozentig nicht viel ändert.

Daß man keine festen Elektroden verwendet, sondern nach Möglichkeit flüssige, also Amalgame gegen Quecksilber, hat seinen Grund in der guten Reproduzierbarkeit der Struktur und Oberfläche, die diesen viel leichter rein darzustellenden Gebilden eigen und die den starren Metallen fehlt, und dort das Reproduzieren einer gewünschten Spannung nur mit geringerer Genauigkeit erlaubt. Es ist derselbe Grund, der die festen, gut leitenden, schwerlöslichen Depolarisatoren ausschloß und ein ähnlicher, der als Leitfähigkeitsnormale die Quecksilbereinheit vorziehen läßt.

Es folgt jetzt die Beschreibung der Normalelemente im einzelnen.

Wir betrachten hier nur ganz wenige Typen: Das Element von WARREN DE LA RUE, das von DANIELL, von CLARK, von HELMHOLTZ und von WESTON, welch letzteres als so vollkommen anzusehen ist, daß den anderen vier nach kurzem wohl nur noch historisches Interesse zukommen wird.

Übersicht über die Normalelemente.

1. Warren de la Rue. Ein Silberblech in Chlorsilber eingegossen und mit Pergamentpapier umhüllt, taucht mit einem Zinkblech in Salmiaklösung 1 : 40 oder nach Gaiffe[1]) in Chlorzinklösung von 1,07 spez. Gew. Das Gefäß ist mit Paraffin verschlossen. Das Chlorzink ist meist schlecht definiert. Dies ist ein großer Nachteil, ferner steht Silber hinter Quecksilber an Reproduzierbarkeit zurück.

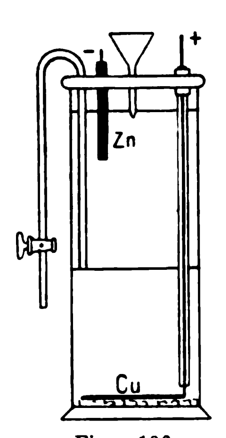
2. Die Daniell-Normalelemente. Sie sind in verschiedenen Formen empfohlen worden. Allgemein soll das Zink darin amalgamiert, das Kupfer frisch verkupfert sein.

a) Raoult[2]) vereinigt zwei gleiche Gefäße (10 cm Durchmesser im lichten, 12 cm Höhe) durch eine Heberröhre, die entweder mit Tonplatten verschlossen ist oder in umgebogene Kapillaren endet und Hähne trägt, die während des Nichtgebrauchs geschlossen sind. Sie enthält Zinksulfatlösung (1 : 1 Wasser). Mit der gleichen Lösung ist der eine Becher etwas über die Hälfte gefüllt, während der andere bis zur selben Höhe mit konzentrierter Kupfersulfatlösung beschickt ist, die durch ein eingehängtes Porzellansieb mit Kristallen stets gesättigt gehalten wird. Die Elektroden, amalgiertes Zink und Kupfer in Plattenform, tauchen nicht ganz bis zum oberen Rand ein und sind, wie der Heber, am Deckel der Gefäße in bestimmter Lage befestigt (Figur 195).



Figur 195.

b) Lodge[3]) verhindert die Diffusion noch besser bei seiner Anordnung. Ein verstöpseltes Glas enthält die Zinksulfatlösung, worein eine eventuell unten ausgezogene offene Glasröhre taucht, die den Zinkstreifen enthält. An sie ist ein kleines, oben offenes, unten geschlossenes, mit Kupfersulfatkristallen beschicktes Röhrchen gebunden. Ein Kupferdraht durchsticht isoliert den Deckel der Flasche und taucht mit dem untersten von Isolierung befreiten Ende unter die Kristalle, deren Behälter, wenn er einmal untergetaucht war, später aus der Zinksulfatlösung herausragen darf, da die anhaftende Schicht zur Stromleitung genügt.



Figur 196.

c) Kittler[4]) hat ziemlich dieselbe Anordnung getroffen, wie Raoult, benützt aber etwas andere Flüssigkeiten: Schwefelsäure von 1,075 spez. Gew. bei 18° C und Kupfersulfatlösung von 1,195 spez. Gew.

d) Helmholtz hat das „hohe“ Daniell-Element empfohlen, Kupferplatte auf dem Boden eines hohen Standzylinders, darüber gesättigte Kupfersulfatlösung, darüber geschichtet Zinksulfatlösung mit amalgamiertem Zinkstab. Ein Glasheber reicht bis zur Grenzfläche der Flüssigkeiten und erlaubt, diese zu erneuern durch Absaugen der vermischten Schicht (Figur 196).

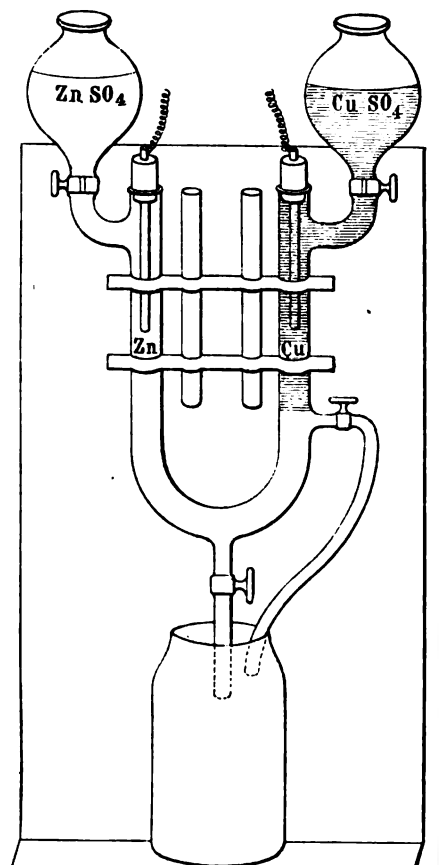
e) Sehr zweckmäßig ist die Beetzsche Form[5]), die nur den Nachteil hat, daß ihr Widerstand sehr groß ist. Doch schadet dies oft nichts. Hier

---

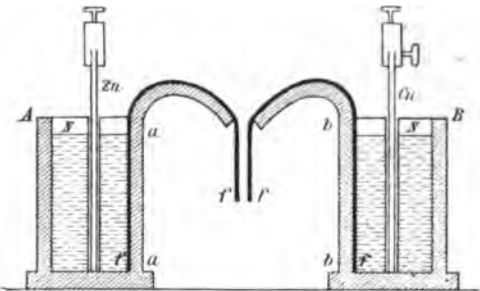
1) Gaiffe, Centrbl. f. Elektrotechn. **8.** 18. 1886.
2) Raoult, Ann. de chim. et de phys. (4) **2.** 345. 1864.
3) O. Lodge, Phil. Mag. (5) **5.** 1. 1878.
4) Kittler, Wied. Ann. **17.** 871. 1882.
5) W. Beetz, Wied. Ann. **22.** 402. 1884; **26.** 13. 1885.

liegt ein Normaltrockenelement vor. Feiner Alabastergips wird mit der konzentrierten Kupfersulfatlösung und mit einer ebensolchen Zinksulfatlösung zu der üblichen für Abgüsse geeigneten Konsistenz angerührt und zuerst der eine Schenkel eines U-Rohres von 22 cm Schenkellänge und 4 mm lichter Weite mit dem einen Brei angefüllt, nachdem in ihn seine Elektrode hineingesteckt wurde. Dann wird nach dem Erstarren des Breies der andere Brei eingegossen und vor seinem Erstarren wiederum seine Elektrode eingeführt. Es genügen einfache Kupfer- und Zinkdrähte. Schließlich werden die beiden Schenkel mit Paraffin verschlossen. Es ist zweckmäßig, die Zinkdrähte am Ende zu amalgamieren und ihren übrigen Teil mit Schellack zu überziehen und nicht allzu konzentrierte Lösungen zu nehmen. Die Elemente sind sehr konstant und lassen sich bequem zu kleinen Batterien zusammenstellen.

f) FLEMING[1]) erneuert die Grenzfläche der beiden Lösungen in bequemer Weise, braucht also der Diffusion nicht aus dem Weg zu gehen. An eine U-Röhre ist oben seitlich je ein Vorratsgefäß mit Kupfersulfat- und Zinksulfatlösung angebracht und durch



Figur 197.



Figur 198.

Hähne von ihr abgesperrt (Figur 197). In die Öffnungen der U-Röhre werden durchbohrte Stöpsel mit den beiden Elektroden eingeführt. Am unteren Teil des Kupfersulfatschenkels ist ein Abflußhahn angebracht, der die Grenze dort leicht zu erneuern gestattet, wenn sie durch die Diffusion verwischt ist. Endlich ist das U-Rohr in der Mitte unten ebenfalls mit einem Abfluß versehen, der eventuell kupferhaltig gewordene Zinklösung abzulassen erlaubt. Das spezifische Gewicht der Zinklösung muß wegen dieser Anordnung das der Kupferlösung übertreffen, deshalb wird eine von 55,5 g Salz und 44,5 g Wasser benützt, deren spezifisches Gewicht bei 20° C 1,2 beträgt, während das der Kupferlösung bei der gleichen Temperatur nur 1,1 ist (16,5 g Salz auf 83,5 g Wasser). Wird das Element nicht gebraucht, so nimmt man die Elektroden heraus.

g) GROTRIANS[2]) DANIELL-Element ist gegen Kurzschluß unempfindlich und wird wenig verändert durch Temperaturänderung (Figur 198). Er bewahrt die

---

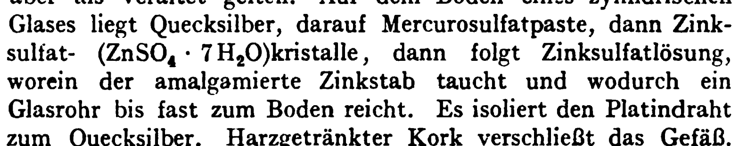
[1]) J. A. FLEMING, Centrbl. f. Elektrotechn. **8.** 711. 1886; **10.** 684. 1888.
[2]) O. GROTRIAN, Elektrotechn. Ztschr. **19.** 561. 1898.

beiden Lösungen mit den eingetauchten Elektroden getrennt auf und versieht ihre Becher mit nach unten umbiegenden, dort zungenartig platten Schnauzen, aus denen Filtrierpapierlappen herabhängen, deren andere Enden in die Becher tauchen. Bringt man die Lappen in Berührung, so ist das Element fertig.

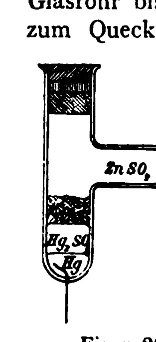
Hier, wie bei der vorigen Form, kann es leicht vorkommen, daß die beiden verschiedenen Lösungen ungleiche Temperaturen haben und dadurch Fehler bedingen.

3. Das Clark-Element[1]) ist weit wichtiger, als die genannten, hat aber ihnen gegenüber den Nachteil eines recht großen Temperaturkoeffizienten. Es hat ebenfalls mannigfache Ausbildung erfahren. Im Prinzip besteht es aus reinem Quecksilber, Mercurosulfatlösung (Quecksilberoxydulsulfat), Zinksulfatlösung und amalgamiertem Zink oder Zinkamalgam von 90% Quecksilber und 10% Zink. Zur Benützung und zur Elimination der Temperaturfehler setzt man diese und andere geschlossene Normalelemente in Petroleum, dessen Temperatur man bestimmt (Figur 199).

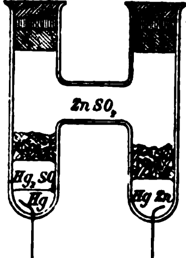
a) Die Board of trade-Form (englische Form). Sie ist in England eingeführt, kann aber als veraltet gelten. Auf dem Boden eines zylindrischen



Glases liegt Quecksilber, darauf Mercurosulfatpaste, dann Zinksulfat- ($ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$)kristalle, dann folgt Zinksulfatlösung, worein der amalgamierte Zinkstab taucht und wodurch ein Glasrohr bis fast zum Boden reicht. Es isoliert den Platindraht zum Quecksilber. Harzgetränkter Kork verschließt das Gefäß. Man mißt hier bei steigender Temperatur höhere Spannung, als bei fallender, was als „lag“ bezeichnet wird. Das rührt daher, daß die Lösung bei steigender Temperatur zum Teil ungesättigt ist. Ferner bilden sich Schichten und in ihrem Gefolge Lokalströme, die das Zink zerfressen. Man hat diese Nachteile in verschiedener Weise bekämpft.



Figur 199.



Figur 200.

Callendar und Barnes[2]) füllten das Gefäß ganz mit Kristallen und konstruierten so die crystal-cell; darin können Zinkteile zum Quecksilber kommen wegen der Anordnung der beiden Metalle.

b) Weit besser ist die H-Form von Lord Rayleigh[3]) (Figur 200). Zwei etwa 12 mm weite Röhren sind durch eine engere Horizontalröhre verbunden, unten zugeschmolzen und haben dort eingeschmolzene Platindrähte. Ins eine Rohr kommt reines Quecksilber, darüber eine aus Quecksilber, Mercurosulfat (darf etwas gelblich, muß neutral sein) und Zinkvitriolkristallen unter Benetzung mit konzentrierter Zinksulfatlösung zu schwerflüssigem Brei zusammengeriebene Paste. Ins andere, vorgewärmte Rohr füllt man 10%iges heißflüssiges Zinkamalgam ein. Dann gibt man Zinksulfatkristalle in beide Schenkel, füllt mit gesättigter Zinksulfatlösung auf, gießt heißes Paraffin auf, setzt nach seinem Erstarren eine Korkscheibe auf und verschließt endlich mit gutem Siegellack oder Marineleim heiß (letzterer löst sich in Petroleum). Paste und Amalgam sollen beim Einfüllen die Wandungen nicht benetzen.

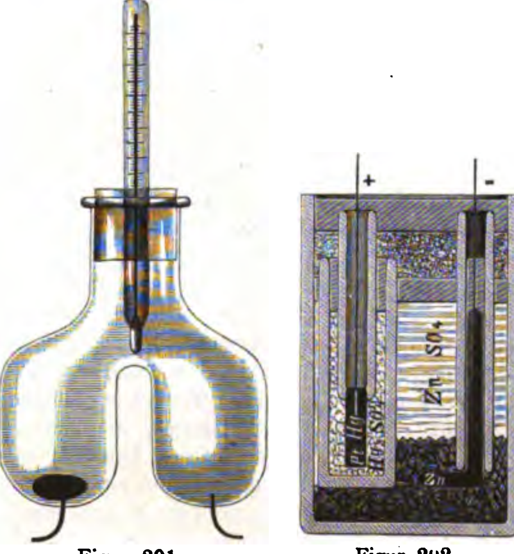
Es kommt auf die Reinheit der Zinksulfatlösung sehr an, deshalb kocht man die Lösung des als rein bezogenen Salzes mit reinem Zink so lange, bis sich Zinkhydroxyd abscheidet und filtriert dann. Die Lösung darf Kongorot nicht bläuen, Rhodankalium nicht röten. Zuletzt verrührt man 1 Liter

[1]) L. Clark, Trans. Roy. Soc. **164.** 1.
[2]) Callendar und C. Barnes, Electrician. **39.** 638. 1897.
[3]) Lord Rayleigh, Phil. Trans. Roy. Soc. **175.** 411; **176.** 781.

davon mit 50 g säurefreiem Hg_2SO_4, dampft ein und läßt unterhalb 40° kristallisieren. Soll das Element versendbar sein, so ersetzt man das Quecksilber durch amalgamiertes Platin, bringt auf beiden Seiten Zinksulfatkristalle auf und füllt mit der Paste ganz auf.

Zur Amalgamierung wird das Platin zuerst mit Königswasser bis zu starker Anätzung gekocht, mit Wasser abgespült und dann elektrolytisch in stark saurer Mercuronitratlösung mit einigen Zehntel-Ampere wenige Minuten lang amalgamiert.

Oft werden die Zinksulfatkristalle durch eine Wasserstoffschicht über dem Amalgam gehoben, so daß die Lösung den Kontakt verliert. Man beobachtet dies auch bei ganz reinen Materialien. Dabei backen die Sulfatkristalle auch sehr zusammen, so daß die Temperatur der Umgebung nur langsam angenommen wird. Beide Mißstände kann man mitunter beheben durch vorsichtiges Erwärmen (nicht über 40°!). Schon RAYLEIGH fand, daß das Amalgam die Platindrähte chemisch verändert, so daß sie das Glas öfters sprengen (kommt bei Cadmiumamalgam nicht vor). Dem kann man nach JAEGER ausweichen, indem man den Strom durch einen Draht zuleitet, der in ein unten an einem Schenkel angesetztes, an ihm entlang nach oben gebogenes Rohr mit Amalgam oben eintaucht.



Figur 201. Figur 202.

c) KAHLE[1]) hat (Figur 201) eben in Rücksicht auf die Versendbarkeit eine andere Form gewählt, die die beiden Hälse der H-Form in einen zusammenzieht und ihn durch einen eingeschliffenen, mit Schellack gedichteten Stöpsel mit eingesetztem Thermometer verschließt. Auch hier hat man für die Versandelemente etwas andere Füllung, wie für die am Ort verwendeten. Das Thermometer ist eine entschiedene Verbesserung, da der Temperatureinfluß auf die CLARK-Elemente nicht unbeträchtlich ist und deshalb die Temperatur genau bekannt sein muß. Das aber ist durch bloßes äußeres Anlegen eines Thermometers meist nicht schnell oder nicht sicher zu erzielen.

d) FEUSSNER[2]) führt (Figur 202) ein amalgamiertes Platinblech an Platindraht durch ein Glasrohr isoliert durch die Paste, die in einer guten Tonzelle sich befindet. Sie steht in Zinksulfatkristallen, in die der horizontal umgebogene amalgamierte Teil des im übrigen durch Glasrohr geschützten Zinkstabs steckt. Das Ganze ist mit Zinksulfatlösung gefüllt und mit Paraffin, Kork und Harz verschlossen, wie das H-Element, dem es, falls die Tonzelle gut ist, gleichkommt, wie es sich auch im Handel gut eingeführt hat. Die Kugel des oben umgebogenen Thermometers liegt in der Höhe der Elektroden. Das Element ist von einem Metallmantel umschlossen, mit Ebonitdeckel versehen, auf dem die Abnahmeklemmen sitzen, zu denen vom Element spiralig gebogene Drähte führen. Temperaturunterschiede zwischen den Polen sind wegen der Tonzelle möglich und schon wegen des „lag" zu vermeiden durch Anwendung über längere Zeit konstanter Temperatur.

[1]) K. KAHLE, Wied. Ann. **51.** 174. 203. 1894.
[2]) K. FEUSSNER, Voits Samml. elektr. Vortr. **1.** Heft 3. 135. 1897.

Bei der üblichen Größe der Clark-Elemente darf man größere Ströme als $^1/_{20000}$ Ampere nicht anwenden, sonst tritt Polarisation ein. Sie hängt noch von der Größe der Elektroden ab und verschwindet schnell, wenn der Strom nur kurze Zeit dauerte. Nach einer Erwärmung über 39° C kann im Element eine Umwandlung von Zinksulfatkristallen sich vollzogen haben, die entweder von selbst wieder verschwindet, oft aber ein Einbringen von normalen Kristallen von $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ nötig macht. Nach Temperaturänderungen hinkt überhaupt die elektromotorische Kraft der Clark-Elemente stark nach („lag" siehe oben). Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt prüft und beglaubigt die Elemente, falls sie transportablen Typen angehören. Jäger und Kahle haben die neuesten Vorschriften[1]) zu ihrer Behandlung gegeben. Andere Formen.[2])

4. Helmholtzsches Kalomelement.[3]) Man ersetzt die beim Clarkschen benutzte Paste durch eine von 5—10%iger Chlorzinklösung und Calomelpulver. Ersteres ist zu wenig definiert, letzteres zu wenig löslich. Es ist immerhin bequem, ein Element als Normale zu verwenden, dessen elektromotorische Kraft genau 1 Volt ist. Ein solches erhält man nach Ostwald, wenn man der Zinkchloridlösung die Konzentration gibt, daß bei 15° ihr spezifisches Gewicht 1,409, nach Schoop, wenn es 1,391 ist. Meist ist das Chlorid zuerst basisch. Deshalb macht man eine etwas zu konzentrierte Lösung und versetzt sie tropfenweise solange mit Salzsäure, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich vollkommen gelöst hat. Spuren von Cadmium sind gleichfalls oft eine Quelle von Störungen. Man beseitigt sie dadurch, daß man die Lösung einige Tage mit Zinkspänen stehen läßt. Wegen der Undefiniertheit der meisten Chlorzinkpräparate ist es deshalb besser, man geht von Zinksulfat aus und setzt eine heiße Lösung davon mit einer heißen von Baryumchlorid um, läßt abkühlen und filtriert. So bekommt man auf etwa 1% genau 1 Volt elektromotorische Kraft. Sie wird nach einigen Tagen erst ganz konstant und bleibt es dann sehr lange. Will man sie ganz genau auf 1 Volt bringen, so vergleicht man mit einem anderen Normalelement und verdünnt noch weiter, wenn man höhere, setzt konzentriertere Lösung zu, wenn man geringere elektromotorische Kraft wünscht. Der Temperaturkoeffizient ist dabei auch sehr klein, die elektromotorische Kraft steigt pro Grad um 0,07 Millivolt. Dies ist nun eigentlich ein geeichtes und kein Normalelement mehr im gewöhnlichen Sinne. Es ist auch nicht durchgedrungen.

Ersetzt man das Zink im Helmholtz-Element durch zweiphasiges Bleiamalgam (ist es zweiphasig, so ist seine Zusammensetzung und mithin die bewirkte elektromotorische Kraft ganz bestimmt) und bringt darüber Bleichlorid und eine Normalchlornatriumlösung, die $^1/_4$normal ist an Salzsäure, so erhält man Babinskis Normalelement, dessen elektromotorische Kraft auf 0.1 Millivolt definiert ist.

Das Helmholtz-Element beansprucht erhebliches theoretisches Interesse, ist aber noch nicht viel untersucht worden.

5. Vertauscht man im Clark-Element das Zink mit Cadmium, so erhält man das beste aller Normalelemente, das Weston-Element[4]). Sein Temperaturkoeffizient ist am kleinsten, und da die Temperatur die wesentlichste, weil größte und vor allem unsicherste Korrektion bedingt, so sucht man gerade diesem Nachteil auszuweichen. Die übliche ist die H-Form. Die Reichsanstalt prüft und beglaubigt diese Elemente. Sie stellt auch selbst solche her, die einen Überschuß an Kristallen von Cadmiumsulfat enthalten und daher bei

---

[1]) W. Jäger und K. Kahle, Wied. Ann. **65**. 926. 1898.

[2]) Negbauer, Wied. Ann. **44**. 766 1891. — M. Gouy, Journ. de phys. (2) **7**. 532. 1888.

[3]) H. v. Helmholtz, Wiss. Abh. **2**. 980.

[4]) W. Jäger und S. Lindeck, Drudes Ann. **5**. 1. 1901.

jeder Temperatur sich an diesem Salz sättigen. Die WESTON Electr. Instr. Co. hat das Patent auf Cadmiumelemente, und ihre sind in diesem Punkt verschieden von denen der Reichsanstalt. Denn bei ihren WESTON-Elementen ist die Cadmiumsulfatlösung bei 4^0 gesättigt.

Man hat auch mittels verdünnten Amalgams Elemente konstruiert, die genau 1 Volt liefern, aber dabei hängt man dann sehr von der genauen Zusammensetzung des Amalgams ab, die hier großen Einfluß übt auf die elektromotorische Kraft. Der Vorschlag ist ohne Erfolg geblieben. CZAPSKIS Versuch, das Cadmium mit Cadmiumchlorid zu umgeben, lieferte auch keine brauchbaren Normalelemente.

Bei der Herstellung von Cadmiumelementen ist auf bestimmte Verunreinigungen zu achten, die in den benutzten Chemikalien fehlen müssen. Immerhin kommt man mit den üblichen chemisch reinen Reagentien schon auf eine Definiertheit von etwa $\pm 0{,}2$ Millivolt.

Das Quecksilber schüttelt man zweimal mit Mercurosulfatlösung und prüft seine elektromotorische Kraft gegen auf Platin elektrolytisch niedergeschlagenes Quecksilber in einer mit überschüssiger Mercurosulfatlösung und Quecksilber geschüttelten verdünnten Schwefelsäure.

Das Cadmium prüft man vor allem auf Zink, indem man eine Probe davon im offenen Porzellantiegel schmelzt und die Oxydhaut mit einem Glasstäbchen durchreißt. Wenn mehr als $0{,}01\,^0/_0$ Zink darin enthalten sind, so bilden sich dann keine farbigen Oxydringe. MYLIUS und FUNK haben diese Prüfung angegeben und auch eine Methode zur elektrolytischen Reinigung. Zur Herstellung des Amalgams dienen 12,5 Teile Cadmium mit 87,5 Teilen Quecksilber, die man auf etwa 100^0 erhitzt. Bei dieser Temperatur ist das Amalgam flüssig, sonst breiartig. Bei mehr als $13\,^0/_0$ Cd kann das Element unzuverlässig werden in der Gegend von 0^0 durch Zustandsänderungen des Amalgams (E. COHEN). Bei Zimmertemperatur verhält sich das Amalgam nach JÄGER zwischen etwa 5 und $14\,^0/_0$ Cd völlig gleich. Es handelt sich um Lösungen der Verbindung Cd_2Hg_7.

Die Cadmiumsulfatlösung bereitet man durch etwa halbstündiges Verreiben gleicher Teile $CdSO_4 + 8/3\,H_2O$ und Wasser, wobei Erwärmen keine Wirkung hat. Das Salz wird mit Congorot auf Neutralität geprüft und nötigenfalls umkristallisiert oder mit Cadmiumhydroxyd digeriert, filtriert, und dann solange mit kleinen Mengen Merkurosulfat digeriert, bis dieses nicht mehr geschwärzt wird.

Das Mercurosulfat kann durch verschiedene Korngröße bedeutenden Einfluß üben auf die elektromotorische Kraft, bis zu fast einem Millivolt. Deshalb stellt man es zweckmäßig in ausreichend reproduzierbar definierter Beschaffenheit dar durch Eintropfen mäßig konzentrierter Schwefelsäure in Mercurosulfatlösung bei $80-100^0$. Das ausgewaschene Salz wird nun mit Quecksilber und gesättigter Cadmiumsulfatlösung verrieben. Dann läßt man einige Zeit absitzen, gießt die Lösung ab und wiederholt die Behandlung mehrmals. Dadurch befreit man das Salz weitgehend von allen leichter löslichen Verunreinigungen, auch von Mercurisulfat. Hat man käufliches Mercurosulfat benutzt, so kommt es freilich vor, daß der Gehalt an Mercurisulfat zu groß ist, um durch die genannte Vorbehandlung ausreichend entfernt zu werden. Er schadet jedoch nicht, falls man nur das Element nicht schon in den ersten Tagen nach der Zusammensetzung in Gebrauch nimmt. Wird das Salz im Element mit der Zeit durch die Wirkung des Lichtes schwarz, so beeinflußt dies doch die elektromotorische Kraft nicht.

Mit der Paste bedeckt man etwa $^1/_2$ cm hoch das Quecksilber und füllt dann die beiden H-Rohrschenkel mit etwa erbsengroßen Cadmiumsulfatkristallen, über die man schließlich die gesättigte Cadmiumsulfatlösung gießt, etwas Luft-

raum freiläßt für die Wärmeausdehnung, und nun mit Paraffin, Kork und Harzkitt abschließt.

Nach einigen Tagen wird die elektromotorische Kraft richtig und ist dann die des „internationalen Weston“ bei 20° 1,0184 Volt. Vorher infolge von mangelhafter Sättigung oder Mercurisulfatgehalt zu hoch, eventuell um 1 Millivolt. Der Widerstand solcher Elemente ist sehr hoch, 500—5000 Ohm, und somit nicht immer willkommen. Man umgeht ihn durch größeren Querschnitt der Schenkel, Weglassen der Sulfatkristalle und dünnere (1 mm etwa) Pastenlage. Die Elemente der Reichsanstalt haben denn auch viel kleineren Widerstand, nach Klemencic[1]) 152—224 Ohm, die der Weston-Gesellschaft sogar nur 147—177. Bei allen Weston-Elementen steigt der Widerstand beim Altern und mit der Temperatur ein wenig.

Im transportablen Weston-Element vertritt, wie früher beim Clark-Element, amalgamiertes Platin das Quecksilber. Darüber wird die Paste durch Asbest oder Glaswolle festgehalten und mit einer gelochten Porzellanplatte und Glasstab vom Deckel aus festgehalten. Die Glaswolle oder der Asbest müssen sehr lange und wiederholt mit gesättigter Cadmiumsulfatlösung, die zu erneuern ist, ausgewaschen werden.

Eine Befürchtung Cohens, dem man zahlreiche Forschungen über das Weston-Element verdankt, hat sich nicht erfüllt. Er glaubte, die Anwendbarkeit auf Temperaturen über 15° beschränken zu müssen. St. Lindeck und Jäger zeigten, daß 12—13%iges Amalgam Elemente gibt, die zwischen 0° und 30° und wohl noch über 40° tadellose Ergebnisse liefern.

Ströme bis zu $^1/_{10000}$ Ampere sind zulässig und man riskiert dabei nur Differenzen von 0,5 Millivolt, wenn die Elemente die übliche geringe Größe und den durch die Gegenwart fester Kristalle gesteigerten Widerstand haben. Hat man sie durch Kurzschluß verdorben, so werden sie durch lange Ruhe wiederhergestellt.

Über die Weston-Elemente liegt eine ausgedehnte Literatur vor, vor allem von Jäger[2]), v. Steinwehr, Wolff, Guthe, Carhart, Hulett u. a.

Ein ganz rohes Normalelement stellt schließlich jeder nicht ganz frisch geladene Akkumulator dar. Seine elektromotorische Kraft ist 2,0 Volt.

Übersicht über die elektromotorischen Kräfte der Normalelemente (internationale Volt).

1. Warren de la Rue . 1,05
2. Daniell: a) Raoult . 0,94
   c) Kittler 1,179 bei 15°
   Temperaturkoeffizient +0,0002
   f) Fleming . 1,097 bei 18°
   g) Grotrian 1,102 bei 20°
4. v. Helmholtz . . . . 1,074 bei 20°
   Temperaturkoeffizient +0,0001

Babinskis Normalelement. $0{,}5304 + (t - 30)\,0{,}00013$

Darin ist t, wie im folgenden, die Celsius-Temperatur.

Die wichtigsten Normalelemente sind genauer bekannt.

Das Weston-Element der Weston-Gesellschaft (bei 4° gesättigte Lösung) hat von der Temperatur so gut wie unabhängig:

1,0190—1,0191.

[1]) J. Klemencic, Wied. Ann. 2. 848. 1900.

[2]) W. Jäger, Die Normalelemente und ihre Anwendung in der elektrischen Meßtechnik. Halle a. S. W. Knapp. 1902. (131 Seiten.) Daselbst auch die Literatur. Siehe auch W. Jäger dieses Handbuch Bd. II, S. 300ff.

Das CLARK-Element hat bei t zwischen 0° und 30°:

$$1{,}4292 - 0{,}00123\,(t - 18) - 0{,}000007\,(t - 18)^2 \quad .$$

Das internationale WESTON-Element, wofür international vorgeschlagen wurde für 20° 1,0184, hat:

$$1{,}0184 - 0{,}0000406\,(t - 20) - 0{,}00000095\,(t - 20)^2 + 0{,}00000001\,(t - 20)^3 \,,$$

oder:

$$1{,}0184\,(1 - 0{,}0000397\,(t - 20) - 0{,}0_693\,(t - 20)^2 + 0{,}0_601\,(t - 20)^3 \quad .$$

Aus diesen Zahlen berechnet sich für die CLARK- und internationalen WESTON-Elemente die Tabelle:

Temperatur . . .		0	5	10	15	16	17	18	19	20	25°
Int. WESTON . .	1,0	188	188	187	185_8	185_5	185_1	184_8	184_4	184_0	182
CLARK	1,4	491	440	386	328	316	304	292	279	267	202

Übersicht über einige gebräuchliche Elemente.

Es bedeutet E die E.M.K., W den Widerstand in Ohm, $J = E/W$ die maximale Stromabgabe und E^2/W den Maximaleffekt in Watt.

Element	E Volt	W Ohm	$E/W = J$ Amp.	E^2/W Watt
BARBIER (KEISER und SCHMIDT)	1,55	0,9	1,7	2,6
BUNSEN (rauchende Salpetersäure) . . .	1,94	0,24	8,1	15,5
(Salpetersäure 1,38 spez. Gew.) .	1,87	0 24	7,8	14 5
(Chromsäure)	2,03	0,67	3	6,2
CARRÉ (Zinkzylinder 48 cm)	1,07	0,05	21,4	22,8
(„ 27 „)	1,07	0,1	10,7	11,4
(„ 18 „)	1,07	0,2	5,4	5,7
CUPRON	0,8	0,06—0,0075	1—16	—
DANIELL (Schwefelsäure 1 : 4)	1,07		verschieden	
(„ 1 : 12)	0,97		verschieden	
EDISON	0,7	0,05	14	9,8
GASSNER (Trockenelement)	1,4	0,15	9	13
GROVE (Schwefelsäure 1 : 4)	1,93	0,15	13	24
HELLESEN (Trockenelement)	1,4	0,12	11,7	16,3
KEISER und SCHMIDT (Trockenelement) .	1,20	—	—	—
LECLANCHÉ (groß)	1,49	0,25	6	9
(klein)	1,49	0,7	2,1	3,2
MEIDINGER	0,95		verschieden	
NIAUDET (Chlornatrium 1 : 25)	1,63	—	—	—
PARTZ	2	0,8	2,5	5
POLLACK	0,93	1,02	0,9	0,85
Reichstelegraphenelement	1,01	7,5	0,13	0,13
SOSNOWSKI	2.3	0,05—0,2	1,5—13	—
THOR (Trockenelement)	1,5	0,3	5	7,5
UPWARD (Gaselement)	2,05	0,2	10	21

Theorie der galvanischen Elemente.

I. Allgemeines und historische Entwicklung.

Zwischen den einzelnen Teilen eines galvanischen Elements bestehen Potentialdifferenzen. Zwischen ihnen und den anderen Variabelen quantitative Beziehungen herzustellen, ist die Aufgabe der Theorie. Wir folgen dabei tunlichst der vortrefflichen Darstellung M. CANTORS.[1])

[1]) Die vorliegende Darstellung dieses, des vorhergehenden, und des folgenden Abschnitts schließt sich, der Anregung des Herrn Herausgebers folgend, einigermaßen an die entsprechenden Abschnitte im Handb. d. Physik von WINKELMANN, Bd. IV, 3. Aufl., S. 794 ff., an.

An Lehrbüchern sind vor allem zu nennen: F. FOERSTER, Elektrochemie wässeriger



Man kann hier, wie in den anderen Teilen der physikalischen Chemie von zwei wesentlich verschiedenen Gesichtspunkten ausgehen, vom thermodynamischen, der allgemeine und sichere Schlüsse liefert, oft aber nicht ausreichend eingehende Antworten auf die gestellten Fragen gibt. Und vom kinetischen, der auf weitergehende Vorstellungen gegründet, auch, im allgemeinen wenigstens, zu eingehenderen Folgerungen führt, dafür freilich den Nachteil hat, daß man von der Zulässigkeit der Vorstellungen abhängig wird und meist mehrere unabhängig voneinander variieren muß zu gleicher Zeit, um mit dem Experiment in Einklang zu kommen. Damit aber nähert sich die Gefahr rein formaler, willkürlich anpaßbarer und somit gar nicht eindeutig experimentell prüfbarer Auffassung.

Die erste Theorie der galvanischen Ketten, die etwas leistete, war thermodynamisch. Wir stellen sie an die Spitze.

Als Arbeits- und Wärmeeinheit benützen wir die Wattsekunde = Volt-Coulomb = $0{,}2386_5$ 15°-g-Kalorien.

Sobald man erkannt hatte, daß die Stromquelle in den chemischen Vorgängen zu suchen sei, lag die Vermutung nahe, daß die galvanischen Elemente einfach Maschinen seien, die die Reaktionswärme in Form von nutzbarer Arbeit lieferten.

Zunächst ist nur soviel selbstverständlich, daß bei konstanter Spannung und bei thermischer Isolation des Ganzen die gesamte in Schließungskreis und Zelle entwickelte Wärmemenge der umgesetzten Stoffmenge proportional sein muß. Denn das FARADAYsche Gesetz fordert die Proportionalität der Stoffmenge mit der Elektrizitätsmenge, das JOULEsche die der letzteren mit der Wärmemenge (bei gleichbleibender Spannung). Um ein Beispiel zu brauchen, ist die Zinkmenge, die in einem Zink als negativen Pol enthaltenden Element gelöst wird, proportional der gleichzeitig auftretenden Wärmemenge.

DE LA RIVE[1]) hat dies Ergebnis erhalten, als er Zink- oder auch Cadmiumplatten mit Platinplatten zusammen in sehr konzentrierter Salpetersäure durch verschieden gelagerte und verschieden lange und dicke Platindrähte verband. In den Drähten sollte die Wärme frei werden und sich der Säure mitteilen. In der Tat war in jedem Fall, unabhängig von den Drähten, die Temperaturerhöhung der Säure proportional der gelösten Metallmenge.

Nach dem Energieprinzip ist zu schließen, daß die Gesamtwärmemenge, die eine Kette isoliert von der Umgebung, in sich geschlossen, erzeugt, nur herrühren kann von den chemischen Vorgängen in der Kette und ihrer Energieentwicklung genau gleich sein muß.

FAVRE[2]) hat dies zuerst bewiesen, indem er Zink mit Platin durch verschieden lange und dicke Platindrähte verbunden in verdünnte Schwefelsäure brachte, die in einem Quecksilberkalorimeter enthalten war. Bei Auflösung eines Äquivalentes Zink auf diesem Weg erhielt er 18124—18137 cal, während bei unmittelbarer Auflösung von der gleichen Menge Zink in gleicher Säure 18444 cal hervorgebracht wurden.

Somit ist die elektromotorische Kraft gleich dem elektrischen Äquivalent der beim Durchgang der Elektrizitätsmenge 1 durch den Stromkreis in ihm auftretenden Wärme.

Man hat dann weiter geschlossen, was jedoch über die genannten Erfahrungen hinausgeht, daß alle chemisch erzeugte Energie sich in den Strom-

Lösungen, Bd. I von BREDIGs Handb. d. angew. phys. Chemie. Leipzig, Barth, 1905. S. 97ff. — H. JAHN, Grundriß d. Elektrochemie. 2. Aufl. Wien, Hölder, 1905. S. 294ff. — M. LE BLANC, Lehrb. d. Elektrochemie. 6. Aufl. Leipzig, Leiner, 1914. S. 158ff. — F. HABER, Techn. Elektrochemie. München, Leipzig, Oldenburg, 1898. — Sv. ARRHENIUS, Lehrb. d. Elektrochemie, übersetzt von EULER. Leipzig, Quandt u. Händel. — J. J. VAN LAAR, Theor. Elektrochemie. Leipzig, Engelmann; Amsterdam, van Looy, 1907.

[1]) A. de la Rive, Archives d. sc. phys. nat. **3.** 178.

[2]) P. A. FAVRE, C. R. **63.** 369. 1866; **66.** 252. 1868.



kreis außerhalb des Elements treiben lasse und dieser Satz kommt auf dasselbe hinaus, wie die Behauptung, daß die insgesamt im Stromkreis freiwerdende Wärmemenge gleich sei der chemischen Wärmetönung der gleichzeitig im Element verbrauchten Stoffe.

Als man gesehen hatte, daß dieser Satz nicht allgemein zutrifft, unterschied man zwischen primären und sekundären Wärmetönungen bei der Stromerzeugung und schrieb nur den ersteren die Fähigkeit zu, quantitativ in Form elektrischer Energie im Stromkreis zu erscheinen. Und man bezeichnete diese Wärmemenge als das thermoelektrische Äquivalent der in der Kette sich abspielenden chemischen Vorgänge. Man hat heute diese Bezeichnungen so ziemlich verlassen. Der genannte Satz aber hat, weil er für ganze Klassen galvanischer Elemente angenähert zutrifft, eine erhebliche Bedeutung behalten und wird heute nach den Forschern, die ihn zuerst entwickelten, die HELMHOLTZ-THOMSONsche Regel genannt. Man kann sie in der Form aussprechen:

Die ganze Wärmetönung des Kettenprozesses tritt als JOULEsche Wärme im Stromkreis auf.

Ist die elektromotorische Kraft E Volt, die durchgegangene Elektrizitäts menge M Coulomb und die Wärmetönung Q cal für die Stoffmengen, die nach dem FARADAYschen Gesetz M entsprechen, so wird:

$$E \cdot M = \frac{Q}{0{,}23865} \text{ Joule} \quad .$$

Da die M für elektrochemische Äquivalente nach dem FARADAYschen Gesetz gleich sind, so verhalten sich für solche Stoffmengen die Potentialdifferenzen, wie die durch die Wertigkeiten dividierten Wärmetönungen und lassen sich mithin aus jenen berechnen.

Diese Regel fand anfangs sehr allgemeinen Anklang. JOULE stellte 1841 Versuche an, die sie zu bestätigen schienen. Genauer sind die von RAOULT[1]), der im Mittel 23900 cal fand für die im DANIELL-Element entwickelte Wärme. Er benützte gleichfalls ein Quecksilberkalorimeter und maß die Kupferabscheidung, sowie die Stromstärke im Heizkörper, endlich die Widerstände. Ähnlich verfuhr J. THOMSEN: Er fand 25146 cal im Schließungskreis.[2])

Ersetzt man das Zinksulfat im DANIELL-Element durch Kalilauge, so erhält man nach RAOULT gleichfalls eine Kette, wofür die HELMHOLTZ-THOMSONsche Regel gilt. Ihre elektromotorische Kraft ist 1,35 mal so groß, wie die des DANIELL-Elements. Somit sollte die Wärmeentwicklung 32000—33000 cal betragen. RAOULT fand 30230 cal.

J. THOMSEN[2]) hat andere galvanische Elemente zusammengestellt und die Wärmetönung ihrer Kettenprozesse mit den JOULEschen Wärmen verglichen, wie folgende Tabelle zeigt:

Messungen von J. THOMSEN.

Kette	Q Mol	Verhältnis	E.M.K.
Zn, H_2SO_4 + 100 aq, $CuSO_4$ aq, konz., Cu	106090 − 55960 = 50130	1,00	1,00
Zn, H_2SO_4, $CdSO_4$ aq, konz., Cd	106090 − 89500 = 16590	0,33	0,33
Zn, HClaq, AgCl, Ag	112840 − 58760 = 54080	1,08	1,06
Zn, H_2SO_4 + 100aq, HNO_3, Kohle . . .	106090 − 10010 = 96080	1,92	1,86
Zn, H_2SO_4 + 100aq, HNO_3 + 7aq, Kohle	106090 − 23280 = 82810	1,65	1,69
Cu, H_2SO_4 + 100aq, CrO_3 + SO_3aq, Kohle	106090 − 6300 = 99790	1,99	1,85
Cu, H_2SO_4 + 100aq, HNO_3, Kohle . . .	55960 − 10010 = 45950	0,92	0,88
Cu, H_2SO_4 + 100aq, HNO_3 + 7aq, Kohle	55960 − 23280 = 32680	0,65	0,73
Fe, $FeCl_2$aq, Fe_2Cl_6aq, Kohle	99950 − 55520 = 44430	0,89	0,90

[1]) F. RAOULT, Ann. d. chim. et de phys. (4). **2.** 354. 1864.
[2]) J. THOMSEN, Thermochem. Untersuchungen. **3.** 479.



Die Voraussetzungen über die Natur der stromliefernden Vorgänge sind natürlich nur zum Teil richtig. Immerhin ist eine ganz befriedigende Übereinstimmung vorhanden. Herroun hat Ketten aus Cadmium und Kupfer in Lösungen ihrer Sulfate mit ähnlichen Ergebnissen gemessen. In der Chlorsilberkette findet Domalip[1]) 25225 cal als berechnete Wärmemenge. Danach sollte sich ihre elektromotorische Kraft zu der des Daniell-Elements verhalten, wie etwa 1 : 1,008, während die Messung nach der du Bois Reymondschen Kompensationsmethode 1 : 0,907 ergab.

Unsicherheit bedingen bei derartigen Berechnungen nur die Mängel in der Kenntnis der stromliefernden Vorgänge.

Man hat früher geglaubt, man könne durch eine scharfe Scheidung der primären Vorgänge in der Kette von sekundären und durch bloße Einrechnung der ersteren überall in Einklang kommen mit der Helmholtz-Thomsonschen Regel. Und man nannte dabei primär alle die Wärme, die von Vorgängen herrührt, die unmittelbar an der Strombildung beteiligt sind. Sekundär hießen die Wärmewirkungen, die an ihr unbeteiligt, aber unvermeidbar sind; sie wurden auch lokale genannt, da sie nur an einzelnen Stellen, z. B. an den Elektroden auftraten. Die akzessorischen Wärmewirkungen endlich waren die, die ganz unabhängig vom Strom selbst zustande kamen. Über derartige Störungen, die bei Ketten mit geschmolzenen Salzen besonders durchsichtig sind, liegen eingehende Untersuchungen vor von R. Lorenz und seinen Schülern.

Die chemische Wärme sollte die sein, die man erhält, wenn man den stromliefernden Vorgang nicht auf dem Umweg über den Strom im Element, sondern unmittelbar im Kalorimeter sich abspielen läßt. Die Differenz der primären und der chemischen Wärme sollte dann die sekundäre oder lokale ergeben.

Durch derartige Unterscheidungen, die von Willkür oder Unsicherheit nicht leicht zu befreien sind, wurde der Wert der Helmholtz-Thomsonschen Regel schon sehr herabgesetzt. Immerhin blieben einige Wege übrig, auf denen man ausreichend scharf primäre und sekundäre Wärme trennen konnte:

1. Entweder man mißt die elektromotorische Kraft, berechnet unter den genannten unsicheren Voraussetzungen die Wärmemenge und vergleicht sie mit der, die das Element, mit dem Schließungsdraht ins Kalorimeter gesetzt, ergibt.

2. Oder man vermeidet die unsichere Umrechnung und ersetzt dazu die Messung der elektromotorischen Kraft durch eine der Jouleschen Wärme in einem Schließungsdraht von sehr hohem Widerstand, in dem so fast ausschließlich die ganze primäre Wärme frei wird, während man gleichzeitig die Kette selbst in einem zweiten Kalorimeter unterbringt. Macht man verschiedene derartige Messungen mit verschieden großen Widerständen des Schließungsdrahtes, so ist aus ihnen primäre und sekundäre Wärme zu berechnen, falls man voraussetzen darf, daß durch die Verschiedenheit der Widerstände und mithin der Ströme keine Veränderung der sekundären Wärme eintritt. Diese Voraussetzung aber trifft im allgemeinen nicht zu oder es liegt wenigstens kein Kriterium vor darüber.

3. Drittens kann man die sekundäre Wärme direkt ermitteln, indem man das Element zuerst ins Kalorimeter setzt und außerhalb desselben durch einen sehr großen Widerstand den Strom schließt. Dann wird die sekundäre Wärme fast allein zur Erwärmung des Kalorimeters beitragen. Die primäre läßt sich dann bestimmen, indem man die sekundäre abzieht von der Gesamtwärme, die man mißt, wenn Element und Schließungsdraht im Kalorimeter liegen.

[1]) K. Domalip, Wien. Ber. (2) **67**. 109. 1873.



4. Eine vierte Methode ist nur dann anwendbar, wenn die Polarisation der untersuchten Kette schließlich die elektromotorische Kraft bis zur Unmerklichkeit schwächt. Man schaltet dann die Kette mit einem Hilfselement bekannter chemischer und sekundärer Wärme zusammen im gleichen Sinn und bringt sie ins Kalorimeter. Von der beobachteten Wärmewirkung ist dann die chemische Wärme der Hilfskette zu subtrahieren, dann erhält man die chemische Wärme der polarisierten. Jetzt legt man den Schließungskreis in Form eines Drahtes von sehr hohem Widerstand aus dem Kalorimeter heraus und bekommt so im Kalorimeter nur noch die Summe der beiden sekundären Wärmen, von der also nur noch die sekundäre der Hilfskette zu subtrahieren ist, um die sekundäre der polarisierten zu erhalten.

Andere Bezeichnungen für die chemische, die primäre und die sekundäre Wärme werden bei der Einführung des zweiten Hauptsatzes gegeben.

Sucht man hypothesenfrei die Definition der 3 Größen zu erhalten, so ergibt sich:

Die chemische Wärme ist die Wärmetönung des stromliefernden Vorgangs. Sie ist also nur bestimmbar, wenn man jenen kennt.

Die primäre Wärme ist die gesamte Joulesche Wärme. Sie ist immer bestimmbar durch Schließung der Kette mittels sehr großem Widerstand.

Die sekundäre Wärme ist die Differenz beider.

Bestimmungen dieser Größen waren es, wozu die Prüfung der Helmholtz-Thomsonschen Regel am Experiment führte.

Favre[1]) arbeitete mit der zweiten Methode an Smee-Elementen und mit einem Quecksilberkalorimeter. Die Kette wurde durch Platindrähte von 0,265 mm Dicke und 25—200 mm Länge geschlossen. Es war nun zu erwarten, daß bei sehr großem, äußerem Widerstand das Element ohne Wärmewirkung arbeite. Aber selbst bei 200 mm Draht war doch erst etwa die Hälfte der chemischen Wärme im Außendraht zu finden, was übrigens nicht zu verwundern ist. Es wurde der Schluß gezogen, daß die sekundäre Wärme von verschiedenen Bedingungen abhänge, die man variieren könne. Joules weniger genaue Messungen führten zum selben Schluß.

Interessant waren Favres Ergebnisse, als er zwei Elemente Zink–Schwefelsäure–Platin und Zink–Schwefelsäure–Palladium verglich. Die Widerstände lagen ebenfalls im Kalorimeter. So fand sich die chemische Wärme

Pt	19834 cal
Pd	23938 „

Dabei war der Strom so schwach, daß aller Wasserstoff im Palladium absorbiert wurde. Der Wasserstoff entwickelt dabei 4154 cal, wenn er sich als Gas im Palladium löst. Es war nun die Frage, ob auch dieser Vorgang Strom liefert, ob also sein Äquivalent als Joulesche Wärme in den Schließungsdraht kommt. Favre fand, indem er ein Mal das Platinelement, das andere Mal das Palladiumelement ins Kalorimeter brachte und beide Male den Widerstand ebenfalls ins Kalorimeter legte, beim Palladiumelement 4182 cal mehr im Kalorimeter. Damit war die lokale Natur und somit zugleich die sekundäre der Wasserstoffaufnahme im Palladium dargetan.

Große sekundäre Wärmen fand Favre[2]) weiter im Chromsäureelement und mehr noch im Wasserstoffsuperoxydelement. Das Grove-Element kühlte sich sogar ab. So unterschied er schließlich pro-, syn- und metaelektrolytische Vorgänge. Raoult[3]) dagegen schloß sich, trotzdem seine eigenen Versuche keineswegs genau auf die Helmholtz-Thomsonsche Regel stimmten, ihr doch an.

---

[1]) P. A. Favre, C. R. **46**. 658. 1858; **47**. 599. 1858; **67**. 1015. 1868.
[2]) P. A. Favre, C. R. **73**. 767. 1871; **69**. 34; **73**. 890.
[3]) F. Raoult, Ann. chin. phys. (4) **4**. 392. 1865.



Edlund[1]) wandte sich gegen sie und wies auf einen früher von ihm aufgestellten Satz hin, der die vollständige Umwandelbarkeit der chemischen in galvanische Wärme unmöglich mache. Denn „wenn ein galvanischer Strom einen Elektromotor in derselben Richtung durchläuft wie der Strom, der vom Elektromotor erzeugt wird, so entsteht Absorption von Wärme; die absorbierte, bzw. produzierte Wärmemenge ist proportional der durchgegangenen Stromstärke, multipliziert mit der elektromotorischen Kraft an der Stelle, wo die Wärmeveränderung geschieht". Edlund gibt dann Anwendungen dieses (unzutreffenden) Satzes.

Derjenige, dem man hier den richtigen Weg verdankt, ist Ferd. Braun, wie auch R. Lorenz in seinem Buche über Elektrolyse entgegen der üblichen Darstellungsweise hervorhebt.[2]) Er wies 1885 darauf hin[3]), daß der Edlundsche Satz abzuändern sei. Ob die Wärme, die aus dem Produkt von Potentialdifferenz und Elektrizitätsmenge entstehen kann, auch wirklich als solche an Ort und Stelle entsteht, oder ob sie als Arbeit an einer anderen Stelle erscheint oder als Wärme, oder ob alle diese Möglichkeiten sich beteiligen, so daß Arbeit und Wärme gleichzeitig auftreten, darüber läßt sich aus der Tatsache des Potentialsprungs allein nichts ableiten.

Über die Unzulänglichkeit des ersten Hauptsatzes bei derartigen Fragen war sich Helmholtz in seiner „Erhaltung der Kraft" durchaus nicht klar, arbeitete wenigstens so, als ob nur der erste vorhanden sei. Ganz anders J. R. Mayer. Qualitativ begrifflich hat dieser großartige Denker den Inhalt des zweiten Hauptsatzes und seine Unentbehrlichkeit an dieser Stelle unzweideutig dargelegt, wie das folgende Zitat aus der „Organischen Bewegung" (Ausgabe Weyrauch, S. 117) beweist: „Um eine möglichst klare Einsicht in die Natur dieser organischen Qualität zu gewinnen, wollen wir dieselbe mit einer Eigenschaft gewisser anorganischer Materien zusammenstellen, mit der Fähigkeit der Gasarten, Wärme in mechanischen Effekt zu verwandeln, und müssen zu dem Ende **einige Hauptsätze**, welche sich auf die Wärme und Bewegungsverhältnisse der expansibeln Materien beziehen, in Kürze hier anführen. Wenn zu einer unter konstantem Drucke sich befindlichen Gasart eine bestimmte Menge von Wärme $= x$ hinzutritt, so wird ein Teil dieser Wärme zur Temperaturerhöhung des Gases verwendet, und dieser Teil $= y$ besteht als freie Wärme fort, ein anderer Teil wird „latent" und bringt den mechanischen Effekt $= z$ hervor. Es ist nun $x = y + z$." — Ferner sagt er (um nur noch eines der vielen möglichen Zitate anzuführen) S. 57: „Durch Verbrennung von einem Gewichtsteile Kohlenstoff müssen sich also 11200000 Gewichtsteile auf die Höhe von 1 Pariser Fuß oder 3600000 Gewichtsteile auf die Höhe von 1 m heben lassen. Dieser Effekt würde erzielt werden, wenn jeder Wärmeverlust vermieden werden könnte. So wenig aber eine gegebene Menge von Chlor, Metall und Sauerstoff ohne Bildung eines Nebenproduktes in chlorsaures Salz sich verwandeln läßt, so wenig können wir eine gegebene Wärmemenge als Ganzes in Bewegung umsetzen."!!

Braun[4]) hat dann im Jahre 1878 formal quantitativ gezeigt, wie man hier vorgehen muß. Zwar hatte Hirn schon zwei Jahre früher bei galvanischen Vorgängen unterscheiden wollen, daß ein Teil des Vereinigungsvorgangs in der Affinitätswirkung der Atome liege und daher notwendig mit elektrischen Vorgängen verknüpft sei, während die Attraktionswirkungen der Moleküle mit der chemischen Arbeit nicht zusammenhingen. Aber dieser Versuch einer kinetischen Deutung war unklar. Klarheit kam in dies Gebiet erst durch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, wie ihn J. R. Mayer, F. Braun und

[1]) E. Edlund, Pogg. Ann. **159**. 420. 1876. **137**. 481. 1869.

[2]) Den Hinweis auf diese Stelle wie manche andere wertvolle Fingerzeige bei Abfassung vorliegenden Artikels verdanke ich der Güte des Herrn R. Lorenz.

[3]) F. Braun, Berl. Akad. d. Wiss. 291. 1885; Wied. Ann. **33**. 337. 1888.

[4]) F. Braun, Wied. Ann. **5**. 182. 1878.

W. GIBBS[1]) eingeführt haben. Nach ihm wird von der gesamten Energie des stromliefernden Vorgangs nur der Bruchteil in nutzbare Arbeit verwandelt, also in elektrische Arbeit, den man aus jener Wärmetönung durch einen reversiblen Kreisprozeß erhalten kann. Damit war der Weg zur Berechnung gegeben für die Zukunft und erst das NERNSTsche Theorem war der erste grundsätzliche Schritt weiter, bei kondensierten Systemen; die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit[2]) gab dann prinzipiell neue Aufschlüsse bei Gasen, die sehr scharf prüfbar waren und sicher sehr annähernd gelten.

BRAUN faßt die Wirkung der Kette so auf, als ob lokal sehr hohe Temperaturen aufträten. Von der Gesamtwärmemenge Q gehe ein Teil q in Wärme niederer Temperatur über, ein anderer Teil werde in elektrische Arbeit A verwandelt. Wenn der molekulare Vorgang zwischen T und Θ verläuft, so kann von der bei T entwickelten Wärme der Bruchteil:

$$Q\left(1 - \frac{\Theta}{T}\right) = Q - q$$

in Arbeit verwandelt werden.

Beginnt der Vorgang bei der Temperatur Θ des Elements und steigt er über $t_1, t_2 \ldots$, wobei die Wärmemengen $dQ_1, dQ_2 \ldots$ entstehen, so könnte dabei die Arbeit gewonnen werden:

$$dA_1 + dA_2 + \cdots = dQ_1\left(1 - \frac{\Theta}{t_1}\right) + dQ_2\left(1 - \frac{\Theta}{t_2}\right) \cdots .$$

Im ganzen also:

$$A = Q - \Theta \sum \frac{dQ}{t} \quad .$$

Ist:

$$A = x \cdot Q \quad ,$$

so ist x ein echter Bruch und heißt der elektromotorische Nutzeffekt. A ist die mechanische Arbeitsfähigkeit.

In den meisten galvanischen Elementen arbeiten zwei thermische Vorgänge an den beiden Elektroden einander entgegen, so daß man gewissermaßen zwei einander entgegenarbeitende Wärmemaschinen vor sich hat. Die eine liefere:

$$A_1 = x_1 Q_1 \quad ,$$

die andere:

$$A_2 = x_2 Q_2 \quad ,$$

und Q sei:

$$Q = Q_1 - Q_2 \quad .$$

Die elektromotorische Kraft der Kette ist gleich der Differenz der beiden A. Sie kann also größer oder gleich oder kleiner sein als die, die man aus der HELMHOLTZ-THOMSONschen Regel berechnet. Sie wird größer sein, wenn das Element sich bei Arbeitsleistung abkühlt, kleiner im umgekehrten Falle.

WÜLLNER nimmt an, daß Q, dQ und t von Θ nicht abhängt, kann also die obige Gleichung einfach nach Θ differenzieren und findet so:

$$A = Q + \Theta \frac{dA}{d\Theta} \quad .$$

---

[1]) W. GIBBS, Thermodynamische Studien, übersetzt von OSTWALD, S. 388 ff. 1892.

[2]) M. TRAUTZ, Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. Abt. A Math.-nat. Kl. Abh. 2. 1915. Ferner Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 96. 1. 1916; 94. 79. 1915. Ztschr. f. Elektrochem. 1917. Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 1917.

Dann wird:

$$E = Q_1 - Q_2 + \Theta \frac{dE}{d\Theta} \quad .$$

Braun hat sehr zahlreiche Messungen angestellt und damit die Richtigkeit seiner Auffassung erwiesen. Er hat die thermischen Werte aus thermochemischen Daten berechnet, und daraus nach der Helmholtz-Thomsonschen Regel die elektromotorischen Kräfte berechnet, daneben hat er sie experimentell gemessen. Die Ketten bestanden aus kleinen Bechergläsern mit eingehängten Reagenzröhren, deren Boden durch Blase verschlossen war, falls nicht die Flüssigkeiten die Blase angriffen. In diesem Falle wurden Heber benutzt, gefüllt mit geeigneten Flüssigkeiten. So wurden auch Niederschläge dort vermieden, wo sie sonst bei Berührung der Flüssigkeiten entstanden wären. Die Elektrodenfläche betrug 30—250 qcm. Eine elektromotorische Änderung wurde auch nach längerem Eintauchen nicht daran bemerkt, ebensowenig ein Einfluß absorbierter Luft.

Gemessen wurde mit dem Thomsonschen Quadrantelektrometer, außerdem galvanometrisch mit der Strommethode von Fechner (Daniell $\pm$ Kette), wobei die Ströme sehr schwach waren. Zuweilen sind nur erste Ausschläge der Galvanometernadel abgelesen worden. Sie sind in den folgenden Tabellen in Klammern gesetzt. Als Einheit der elektromotorischen Kraft darin ist 0,01 Daniell gewählt. Die chemischen Zeichen sind von links nach rechts in der Reihenfolge geschrieben, wie die Stromrichtung war. Die Konzentrationen der Elektrolyte waren äquivalent, wo nicht, sind die Brüche beigesetzt.

Messungen von F. Braun.

I. Schwefelsaure Salze.

	E beobachtet		Berechnet
	Elektrometer	Galvanometer	
Zn $ZnSO_4$ $CuSO_4$ Cu	—	98,9	+100
Zn amalg. $ZnSO_4$ $CuSO_4$ Cu	—	100,0	100
Cd $CdSO_4$ $CuSO_4$ Cu	67,4	68,5	+67
Cd amalg. $CdSO_4$ $CuSO_4$ Cu	—	65,8—67,1	—
$CdSO_4$ (1/10) $CuSO_4$	70,0	—	—
$CdSO_4$ (1/10) $CuSO_4$ (1/10)	67,3	—	—
Zn $ZnSO_4$ $CdSO_4$ Cd	—	30,7	+33
Zn amalg. $ZnSO_4$ $CdSO_4$ Cd	—	32,8	—
Zn amalg. $ZnSO_4$ $CdSO_4$ Cd amalg.	—	32,8 (32,5)	—
Mg $MgSO_4$ $CuSO_4$ Cu	160,7	(154,8)	+248
Mg längere Zeit eingetaucht	173,8	161,2	—
$MgSO_4$ (1/10) $CuSO_4$	157 (154,2)	—	—
$MgSO_4$ (1/10) $CuSO_4$ (1/10)	158,2	—	—
Mg $MgSO_4$ $CdSO_4$ Cd	92,9 (89,3)	88,2—88,1	+181
$MgSO_4$ (1/10) $CdSO_4$ (1/10)	73—86	—	—
Cd $CdSO_4$ $FeSO_4$ (1/10)	12,3	—	—
Cd $CdSO_4$ HNO_3 $FeSO_4$ Fe[1]	11,9	—	—
$CdSO_4$ (1/1) $CdSO_4$ verd. $FeSO_4$	6,5	(6,7)	—
Zn $ZnSO_4$ $FeSO_4$ Fe	36,5	38—41 (41,8)	+26
$ZnSO_4$ H_2SO_4 $FeSO_4$	—	40,5	—
Fe $FeSO_4$ H_2SO_4 $CuSO_4$ Cu	—	58,6	74,4
Zn $ZnSO_4$ H_2SO_4 Ag_2SO_4 Ag[3]	135,7	135,3	171,2
$ZnSO_4$ (1/10) Ag_2SO_4	134,2	—	—
Cd $CdSO_4$ H_2SO_4 Ag_2SO_4 Ag	103,4	103,6	138,2
Cu $CuSO_4$ H_2SO_4 Ag_2SO_4 Ag	36,4	36,1	71,2
$CuSO_4$ Ag_2SO_4	33,6	—	—

II. Salpetersaure Salze.

	E beobachtet		Berechnet
	Elektrometer	Galvanometer	
Zn $Zn(NO_3)_2$ $Cu(NO_3)_2$ Cu	—	89,8 (88,6)	100,4
$Zn(NO_3)_2$ (1/10) $Cu(NO_3)_2$ (1/10)	86,4	—	—
Cd $Cd(NO_3)_2$ Cu	—	65,8 (65,1)	67,2
Zn $Zn(NO_3)_2$ $Cd(NO_3)_2$ Cd	—	24,0 (24,0)	33,2
Mg $Mg(NO_3)_2$ $Zn(NO_3)_2$ Zn	—	52,6—54,5	148
Mg $Mg(NO_3)_2$ $Cd(NO_3)_2$ Cd	—	80,7—77	181
Mg $Mg(NO_3)_2$ $Cu(NO_3)_2$ Cu	—	(135—147)	248
Zn $Zn(NO_3)_2$ $AgNO_3$ Ag	—	130—133 (127,1)	171,6
Zn $Zn(NO_3)_2$ $AgNO_3$ Ag	120,7	—	—
$Zn(NO_3)_2$ HNO_3 $AgNO_3$	130,8	129,7	—
$Zn(NO_3)_2$ (1/10) $AgNO_3$ (1/10)	122,7	—	—
Cd $Cd(NO_3)_2$ $AgNO_3$ Ag	102,7	105,2 (105,3)	138,4
$Cd(NO_3)_2$ (1/10) $AgNO_3$ (1/10)	99,1	—	—
Cu $Cu(NO_3)_2$ $AgNO_3$ Ag	—	39,5	71,2
Cu $Cu(NO_3)_2$ $AgNO_3$ (1/5)	—	39,9	—
Cu $Cu(NO_3)_2$ $AgNO_3$ (1/10)	—	41,6 (41,4)	—
Pb $Pb(NO_3)_2$ $AgNO_3$ Ag	—	85,6	102,4
$Pb(NO_3)_2$ HNO_3 $AgNO_3$	—	85,2	—
$Pb(NO_3)_2$ (1/10)	82,8	—	—

III. Essigsaure Salze.

	Elektrometer	Galvanometer	Berechnet
Zn ZnAc CuAc Cu	—	97,2 (96,4)	100,8
Zn amalg. CuAc Cu	—	99,2	—
Cd CdAc CuAc Cu[3]	—	67,4—68,2	71,4
Zn ZnAc CdAc Cd	—	30,5 (30,1)	30
Mg MgAc ZnAc Zn[4]	—	(73—77,6)	151
Mg MgAc CdAc Cd	—	97,8	181
Mg MgAc CuAc Cu	—	(150)	252
Zn ZnAc PbAc Pb	49,1	49,1	70
Zn ZnAc HNO_3 PbAc Pb	—	52,0	—
ZnAc (1/10) PbAc	52,0	—	—
ZnAc (1/10) PbAc (1/10)	52,0	—	—
Cd CdAc PbAc Pb	21,7	22,2 (20,6)	40,4
Cd CdAc HNO_3 PbAc Pb	—	21,1	—
Cd CdAc HNO_3 PbAc Pb	21,7	22,2 (20,6)	40,4
Cd CdAc $0HNO_3$ PbAc Pb	—	21,1	—
CdAc (1/1) PbAc (1/10)	21,7	—	—
Pb PbAc CuAc Cu	44,7	(45,6)	31
Pb PbAc HNO_3 CuAc Cu	—	46,4 (46,2)	—
PbAc (1/10) CuAc (1/10)	45,4	—	—

IV. Chlormetalle.

	Elektrometer	Galvanometer	Berechnet
Zn $ZnCl_2$ $CuCl_2$ Cu	—	96,6 (97,2)	100,6
Zn amalg. „ „	—	98,7 (99,1)	—
Zn nicht amalg.	—	(90,7—93,2)	—
Zn nicht amalg.	—	91,7	—
Zn nicht amalg.	—	94,5	—
Cd $CdCl_2$ $CuCl_2$ Cu	—	(69,5)	67,2
Cd nicht amalg. „	—	69,4—69,8	—
Cd amalg. „	—	68,4 (67,3)	—
Zn $ZnCl_2$ $CdCl_2$ Cd	—	26,0	33,4
Cd amalg. $CdCl_2$ Cd	—	27,1	—
Cd und Zn amalg. „	—	30,1	—
Mg $MgCl_2$ $ZnCl_2$ Zn[4]	—	(54—57)	148
Mg $MgCl_2$ $CdCl_2$ Cd[4]	—	82,8	181.4
Mg $MgCl_2$ $CuCl_2$ Cu	—	152,9	248

V. Jod- und Brommetalle.

	Elektrometer	Galvanometer	Berechnet
Zn $ZnBr_2$ $CuBr_2$ Cu[5]	—	103,0—108,1	100,4
Zn $ZnBr_2$ $CdBr_2$ Cd	—	23,3 (23,0)	33,2
Zn ZnJ_2 CdJ_2 Cd	—	23,8 (23,5)	33,2

VI. Kombinationen mit Silbersalzen.

	E beobachtet		Berechnet
	Elektrometer	Galvanometer	
Zn $ZnSO_4$ HNO_3 $AgNO_3$ Ag	139,3	137,5—139,1	171,6
Cd $CdSO_4$ HNO_3 $AgNO_3$ Ag	108,6	108,6	138,4
$CdSO_4$ (1/10) $AgNO_3$ (1/10)	104,6	—	—
Cu $CuSO_4$ HNO_3 $AgNO_3$ Ag	41,9	38,5—41,1	71,2
$CuSO_4$ (1/10) $AgNO_3$ (1/10)	39,7	—	—
Fe $FeSO_4$ HNO_3 $AgNO_3$ Ag	—	94,4—96,8	(166)
$FeSO_4$ (1/10) $AgNO_3$ (1/10)	98	—	—
Pb PbAc (1/10) $AgNO_3$ (1/10)	87,5	—	102,4
Ag $AgNO_3$ HNO_3 $AuCl_3$ Au	—	27,4 (29,0)	11,6
$AgNO_3$ (1/10) HNO_3 $AuCl_3$	20,9—25,7	—	—
Zn $ZnSO_4$ H_2SO_4 HNO_3 $AgNO_3$ Ag	137,9	137,9	178,4

VII. Kombinationen mit Bleisalzen.

	E beobachtet		Berechnet
	Elektrometer	Galvanometer	
Zn $ZnSO_4$ HNO_3 PbAc Pb	—	51,4—51,3	73,6
Zn $ZnSO_4$ HNO_3 PbAc (1/10)	49,9	—	—
$ZnSO_4$ (1/10) HNO_3 PbAc (1/10)	52,7	—	—
Pb PbAc HNO_3 $CuSO_4$ Cu	—	47,3—48,4	26,8—24
PbAc (1/10) HNO_3 $CuSO_4$	45,8	—	—
Cd $CdSO_4$ HNO_3 PbAc Pb	—	22,2	40,4
Fe $FeSO_4$ HNO_3 PbAc Pb	—	10,5—11,1	(68,2)

VIII. Kombinationen mit Platinchlorid.

	E beobachtet		Berechnet	Wärmetönung am Pol
	Elektrometer	Multipl.		
Zn $ZnCl_2$ HCl $PtCl_4$ Pt	150,3	130,6 (122,3)	141,4	$(ZnCl_2) = 226$
Zn $ZnSO_4$ H_2SO_4 $PtCl_4$ Pt	—	131,7	147,8	$(ZnSO_4) = 212$
$ZnSO_4$ (1/10) $PtCl_4$ (1/10)	123—130	—	—	—
Cd $CdCl_2$ HCl $PtCl_4$ Pt	127,5	105,4—112,4	108	$(CdCl_2) = 192,6$
Cd $CdSO_4$ H_2SO_4 $PtCl_4$ Pt	—	111,3	114,8	$(CdSO_4) = 179$
$CdSO_4$ (1/10) $PtCl_4$ (1/10)	108,7	—	—	—
Cu $CuSO_4$ $PtCl_4$ Pt	—	40,3	40,8	$(CuCl_2) = 125,4$
$CuSO_4$ (1/10) $PtCl_4$ (1/10)	41,8	—	—	—
Pb PbAc HNO_3 $PtCl_4$ Pt	—	92,0—93,7	71,8	$(PbN_2O_6) = 136$
Ag $AgNO_3$ HNO_3 $PtCl_4$ Pt	—	(7,3—14)	- 30,6	$(Ag_2N_2O_6) = 33,6$
Fe $FeSO_4$ H_2SO_4 $PtCl_4$ Pt	—	98	122,2	$(FeSO_4) = 186,4$
Pt $PtCl_4$ (1/6) $PtCl_4$ Pt	2,9	—	—	—

IX. Kombinationen mit Goldchlorid.

	E beobachtet		Berechnet
	Elektrometer	Multipl.	
Zn $ZnCl_2$ HCl $AuCl_3$ Au:			
a) $ZnCl_2$, konzentriert	158,3	152,2	—
b) $ZnCl_2$, normale Lösung	171,4	163,7	—
c) $ZnCl_2$, normale Lösung, 1/6 verd.	173,4	166,1	183,6
Zn $ZnSO_4$ (1/10) $AuCl_3$ Au	148,4—157,1	—	—
Cd $CdCl_2$ HCl $AuCl_3$ Au	143,3	133,5 (135,1)	150,2
Cd $CdSO_4$ $AuCl_3$ Au	132,3	—	—
Pt $PtCl_4$ $AuCl_3$ Au	13,5—16,4	20,7	42 2

Bei der Berechnung dieser elektromotorischen Kräfte sind die folgenden in halben kg-Kalorien gemessenen Wärmetönungen benutzt worden. Sie beziehen sich auf solche Stoffmengen, die einem Mol Wasserstoff äquivalent sind.

Magnesium.

(Mg, Cl_2, aq.)	374,0
($MgCl_2$, aq.)	72,0
(Mg, O, H_2O)	300,0
(Mg, O, N_2O_5, aq.)	353,0
(Mg, O, SO_3, aq.)	360,0

Zink.

(Zn, O)	170,8
(Zn, Cl_2, aq.)	226,0
(Zn, O, SO_3, aq.)	212,0
(Zn, O, N_2O_5, aq.)	205,2
(Zn, O, Ac_2, aq.)	202,0
($ZnSO_4$, 7 H_2O, aq.)	−8,6

Cadmium.

(Cd, Cl_2, aq.)	192,6
($CdCl_2$, aq.)	6,0
(Cd, O, SO_3, aq.)	179,0
(Cd, O, N_2O_5, aq.)	172,0
(Cd, O, Ac_2, aq.)	170,0
($CdSO_4$, 8/3 H_2O, aq.)	5,0

Eisen.

(Fe, Cl_2)	164,0
($FeCl_2$, aq.)	199,3
(Fe, O, SO_3, aq.)	186,4

Kupfer.

(Cu_2, Cl_2)	131,6
(Cu_2, Br_2)	100,0
(Cu, O)	74,2
(Cu, Cl_2, aq.)	125,4
(Cu, Br_2, aq.)	81,6
(Cu, O, SO_3, aq.)	112,0
(Cu, O, N_2O_5, aq.)	104,8
(Cu, O, Ac_2, aq.)	100,6
($CuSO_4$ · 5 H_2O, aq.)	−5,4

Blei.

(Pb, O)	100,6
(Pb, O, N_2O_5, aq.)	136,0
(Pb, O, Ac_2, aq.)	131,6
(Pb, O, SO_3, aq.)	147,6
(Pb, Cl_2, aq.)	152,0
(Pb, Cl_2)	165,6
($PbAc_2$ 3 H_2O, aq.)	−12,3

Silber.

(Ag_2, O)	11,8
(Ag_2, O, N_2O_5, aq.)	33,6
(Ag_2, O, SO_3, aq.)	40,8
(Ag_2, Cl_2)	116,6

Gold.

2/3 (Au, Cl_3)	30,4
2/3 (Au, Cl_3, HCl, aq.)	42,4

Platin.

1/2 (Pt, Cl_4, HCl, aq.)	84,6

Andere thermochemische Zahlen.

(H_2O)	136,8
(SO_3, aq.)	78,2
(SH_2O_4, aq.)	35,6
(N_2O_5, H_2O)	21,2
($N_2H_2O_6$, 640 aq.)	30,4
(H_2, Cl_2)	88,0
(H_2, Cl_2, aq.)	157,2
($C_2H_4O_2$, aq.)	0,3

Es scheint, als ob die Sulfate und Azetate von Zn, Cu, Cd der HELMHOLTZschen Regel folgende Ketten gäben. Kombiniert man aber die genannten Metalle und ihre Azetate mit $PbAc_2$, so ergibt sich:

Zn-Pb . . .	49,1—52	elektromotorische Kraft
Cd-Pb . . .	21,1—22,2	„ „
Pb-Cu . . .	43,8—46,4	„ „

Daraus berechnet sich die Bildungswärme von $PbAc_2$ zu 145,5—152,8, während das Experiment ergab: 131,6. Nun müßte nach den gegebenen Zahlen sowohl die Bildung, wie die Zersetzung des Salzes mehr Energie liefern, als der Wärmetönung entspricht. Denn das Blei tritt in den angeführten Ketten zweimal als positiver und ein anderes Mal als negativer Pol auf. An Polarisation kann das Ergebnis auch nicht liegen, denn sie bleibt selbst nach 24stündigem Stromschluß noch kleiner als 0,001 Daniell. Es bleibt also nur der Schluß übrig, daß die HELMHOLTZ-THOMSONsche Regel hier, wie bei den zahlreichen anderen Fällen der Tabellen, nicht den Tatsachen gerecht wird.

Spielt sich in einer Kette nur ein einziger Vorgang ab, so läßt sich seine Arbeitsfähigkeit unmittelbar bestimmen. Auch das hat BRAUN gezeigt. Er benutzte Kombinationen der freien Halogene mit den Halogeniden der betreffenden Metalle. In die letzteren tauchte ein Metallstab, in die ersteren Kohle. Dabei genügt es, die Metalle ins Halogen zu tauchen; es entsteht dabei sogleich ein Überzug von Halogenid. Allmählich bekommt man den gleichen Wert, den man durch Benutzung der in Halogenide gebrachten Metalle erhält. So kann man die Arbeitsfähigkeiten der Vorgänge direkt bekommen.

Nimmt man wäßrige Elektrolyte, so erhält man ihre Arbeitsfähigkeiten. Die Übereinstimmung zwischen den nassen und den trockenen Ketten ist gut, die mit der Helmholtz-Thomsonschen Regel ungenügend, wie die folgenden Tabellen beweisen. Auch die Reihenfolge der Arbeitsfähigkeiten erweist sich als verschieden von der der Wärmetönungen.

Chloride.

	Wärmetönung q	Arbeitsfähigkeit $a = x\ q$	Nutzeffekt x
(Zn, Cl_2 aq.)	225,6	195,0	0,86
(Cd, Cl_2, aq.)	186,5	159,4	0,83
(Ag_2, Cl_2)	117,5	97,0	0,83
(Cu, Cl_2, aq.)	125,4	99,2	0,79
(Fe, Cl_2, aq.)	199,9	150,8	0,75
2/3 (Au, Cl_3, HCl, aq.)	42,4	24,0	0,57
(Hg_2, Cl_2)	165,2	94,0	0,57
1/2 (Pt, Cl_4, HCl, aq.)	84,6	41,4	0,49

Bromide.

	Br q flüssig	Br q gasförmig	a	Br x flüssig	Br x gasförmig
(Zn, Br_2, aq.)	181,9	197,9	167	0,92	0,84
(Cd, Br_2, aq.)	148,8	164,8	138	0,91	0,84
(Ag_2, Br_2)	90,8	106,8	85	0,94	0,79
(Pb, Br_2)	128,9	144,9	118	0,91	0,79
(Cu, Br_2, aq.)	81,6	97,6	63	0,77	0,64
(Hg_2, Br_2)	136,6	152,6	63	0,46	0,41

Jodide.

	J q fest	J q gasförmig	a	J x fest	J x gasförmig
(Zn, J_2, aq.)	121,1	142,7	118,0	0,97	0,83
(Cd, J_2, aq.)	87,9	109,5	92,5	1,05	0,84
(Ag_2, J_2)	55,2	76,8	60,0	1,09	0,78
(Hg_2, J_2)	96,9	118,5	48,0	0,50	0,41

Aus diesen Zahlen kann man die elektromotorischen Kräfte einer Reihe von Ketten berechnen, die unter Abkühlung arbeiten. Es sind namentlich solche, in denen Quecksilberhalogenide vorkommen.

	Beobachtet	Berechnet nach W. Thomson	Differenz
Zn, $ZnCl_2$, Hg_2Cl_2, Hg	101,0	60,4	+41,4
Zn, $ZnBr_2$, Hg_2Br_2, Hg	104.0	45,3	+58,7
Zn, ZnJ_2, Hg_2J_2, Hg	70,0	24,2	+45,8
Cd, $CdCl_2$, Hg_2Cl_2, Hg	65,4	21,3	+44,1
Cd, $CdBr_2$, Hg_2Br_2, Hg	75,0	12,2	+62,8
Cd, CdJ_2, Hg_2J_2, Hg	44,5	−9,0	+53,5
Cu, $CuBr_2$, Hg_2Br_2, Hg	0	−55,0	+55,0

Die letzte Kette lieferte keinen Strom, und würde sich doch bei Durchgang von Strom abkühlen, wenn er vom Kupfer zum Quecksilber ginge.

In den von BRAUN gegebenen Tabellen müßte man, um einwandfrei zu rechnen, anstatt z. B. ($Cu, O, SO_3 aq.$) zur Berechnung einzusetzen, den nicht bekannten Wert ($Cu, SO_4 aq.$) einführen. Darauf hat OSTWALD hingewiesen. Übrigens trifft diese Überlegung nur die Ermittlung der Nutzeffekte bei den Sulfaten, Nitraten und Azetaten, nicht die direkt bestimmten Arbeitsfähigkeiten.

BRAUN hat andere Bedenken, die WIEDEMANN erhob, als unberechtigt abgewiesen, andererseits aber den Widerspruch gegen seine eigene Theorie betont, der in Nutzeffekten größer als 1 liegt und doch bei (Ag, J) und ($Cd, J_2, aq.$) auftritt, wo sich Arbeitsfähigkeiten finden, die die Wärmetönungen übertreffen.

Man kann nun auch im Anschluß an BRAUNS Ansätze die Temperaturen der molekularen Vorgänge ausrechnen, wenn man sich der Formel $A = Q\,(1 - \Theta/T)$ bedient. Man findet so, wie zu erwarten war, daß die Nutzeffekte für die thermisch leicht zersetzlichen Stoffe viel niederer ausfallen. Um einen Begriff von der Größenordnung der Temperaturen zu geben, genügt es, auf die für Hg_2Cl_2 gefundene Temperatur 900° hinzuweisen. Daß diesen Zahlen nur eine Ungefährbedeutung zukommt, braucht nicht hervorgehoben zu werden.

Weitere Messungen, die die HELMHOLTZ-THOMSONsche Regel entkräfteten, haben ALDER WRIGHT[1]) und THOMPSON angestellt, ferner HERROUN und PAGLIANI. CLAUSIUS hat die Regel nie als streng ansehen können, hob vielmehr die Differenz zwischen Affinität (E.M.K.) und Wärmetönung ausdrücklich hervor (K. v. WESENDONK, Phys. Z. 7. 208).

Obwohl somit die allgemeine Gültigkeit der Regel gefallen war, so blieb doch auffallend, daß sie bei ganzen Klassen von Vorgängen ausreichend galt, wie das BERTHELOTsche Prinzip, von dem sie ja nur einen Sonderfall darstellt. Das Gemeinsame dieser Vorgänge hat dann NERNST in seinem neuen Wärmesatz 1906 zu fassen versucht. Für seine Ansätze liegen Bestätigungen vor, die weiter unten besprochen werden.

II. Thermodynamische Theorie der galvanischen Ketten.

1. Allgemeine Fassung.

Nach der bahnbrechenden Einführung der Thermodynamik in das Gebiet der chemischen Vorgänge durch A. HORSTMANN ist hier vor allen GIBBS[2]) zu nennen, der zuerst die Theorie der galvanischen Elemente von thermodynamischen Gesichtspunkten aus ganz allgemein entwickelte. Eingehender im einzelnen geschah es durch HELMHOLTZ.[3]) DUHEM,[4]) GANS[5]) und andere haben zuletzt die Gleichungen noch allgemeiner gefaßt. Über den zweiten Hauptsatz ging erst NERNST mit Erfolg bewußt hinaus in seinem Wärmetheorem.

A. Anwendungen der beiden thermodynamischen Hauptsätze auf die galvanischen Ketten.

1. Die allgemeinen thermodynamischen Gleichungen.

Der erste Hauptsatz in der Form:

$$Q = dU + dA \quad , \tag{A}$$

und der zweite:

$$Q = \vartheta dS \tag{B}$$

---

1) A. WRIGHT, Phil. Mag. (5) 14. 188. 1882.
2) W. GIBBS, Thermodynam. Studien, übersetzt von OSTWALD. S. 388ff. Leipzig 1892.
3) H. v. HELMHOLTZ, Wiss. Abh. 1. 840; 2. 958. 979; 3. 92. 267
4) P. DUHEM, Le potentiel thermodynamique. p. 229ff. Paris 1886.
5) R. GANS, Ann. d. Phys. 6. 315. 1901.

besagen, daß die Wärmemenge Q, die ein System aufnimmt, sich zusammensetzt aus der Zunahme der inneren Energie des Systems dU und der abgegebenen Arbeit dA des Systems, und daß sie gleich ist dem Produkt aus der hierbei stattfindenden Entropieänderung dS in die absolute Temperatur ϑ, die dabei herrscht.

Diese Gleichungen lassen sich vereinigen und umformen, so daß man Ausdrücke für die verschiedenen thermodynamischen Funktionen erhält, von denen bald eine, bald die andere zur Lösung einer gegebenen Aufgabe sich als zweckmäßiger erweist.

Die nutzbare Arbeit ist:

$$dA = d(\vartheta S - U) - S d\vartheta \quad . \qquad \text{(I)}$$

Definiert man den Ausdruck:

$$F_p = U - \vartheta S + pV = \text{freie Energie bei konstantem Druck} \qquad \text{(Ia)}$$

(thermodynamisches Potential schlechthin)

und:

$$F_v = U - \vartheta S + \text{const.} = \text{freie Energie bei konstantem Volum,} \qquad \text{(Ib)}$$

so wird aus (I) für letzteren Fall, d. h. sobald die Volumänderungen verschwindend klein sind:

$$dA = - dF_v - S d\vartheta \quad . \qquad \text{(Ic)}$$

Die Entropieänderung wird:

$$dS = \frac{dU + dA}{\vartheta} \quad . \qquad \text{(II)}$$

Bisher haben wir als unabhängige Veränderliche nur p und ϑ angesehen, Druck und Temperatur.

Treten zu diesen beiden noch beliebig viele Veränderliche, etwa die Parameter l_a bis l_∞, so ist

$$dA = p\,dV + \sum_a^\infty L_a\,dl_a \qquad \text{(Id)}$$

und man erhält für

$$dS = \frac{dU + p\,dV + \sum_a^\infty L_a\,dl_a}{\vartheta} \quad . \qquad \text{(IIa)}$$

Führt man jetzt als unabhängige Veränderliche $z_1, z_2, \ldots z_n$ ein, so ist:

$$dl_a = \frac{\partial l_a}{\partial z_1} \cdot dz_1 + \frac{\partial l_a}{\partial z_2} \cdot dz_2 + \cdots \quad . \qquad \text{(III)}$$

Man erkennt somit, daß auch

$$\sum_a^\infty L_a\,dl_a = \text{frei verwandelbare Energie.} \qquad \text{(IIIa)}$$

Für umkehrbare Vorgänge wird dS das vollständige Differential einer Funktion aller den Zustand des Systems bestimmenden Veränderlichen:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial S}{\partial \vartheta} &= \frac{1}{\vartheta}\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta} + p \cdot \frac{\partial V}{\partial \vartheta}\right) \\
\frac{\partial S}{\partial p} &= \frac{1}{\vartheta}\left(\frac{\partial U}{\partial p} + p \cdot \frac{\partial V}{\partial p}\right) \\
\frac{\partial S}{\partial l_a} &= \frac{1}{\vartheta}\left(\frac{\partial U}{\partial l_a} + p \cdot \frac{\partial V}{\partial l_a} + L_a\right) \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}\right\} \qquad \text{(IIb)}$$

und es ist:

$$L_a = \vartheta \cdot \frac{\partial S}{\partial l_a} - \frac{\partial U}{\partial l_a} - p \frac{\partial V}{\partial l_a} \quad . \tag{IIIb}$$

Mit (Ia) ergibt sich:

$$L_a = - \frac{\partial F_p}{\partial l_a} \quad . \tag{IIIc}$$

Die Größen F, die HELMHOLTZ als freie Energie bezeichnete, erhielten bei DUHEM den Namen thermodynamisches Potential. In deutschen Schriften wird diese Bezeichnung noch für eine andere Funktion angewendet, die jetzt abgeleitet werden soll.

Wir betrachten ein System mit der Entropie S in einem Medium mit der Entropie S'. Dann fordert der 2. Hauptsatz stets, daß

$$d S + d S' \geqq 0. \tag{B'}$$

Dann wird:

$$\delta S' = - \frac{Q}{\vartheta} = - \left(\frac{d U + p d V}{\vartheta}\right) , \tag{IV}$$

so daß für jeden Vorgang sein muß:

$$d S - \left(\frac{d U + p d V}{\vartheta}\right) > 0 \quad . \tag{IVa}$$

Läßt man die Molzahlen $n_1, n_2 \ldots$ der Bestandteile des Systems an Stelle der Veränderlichen $l_a \ldots$ treten, setzt ein und differentiiert aus, so wird:

$$\left.\begin{aligned} & d\vartheta \left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta} - \frac{\frac{\partial U}{\partial \vartheta} + p \cdot \frac{\partial V}{\partial \vartheta}}{\vartheta}\right) + d p \left(\frac{\partial S}{\partial p} - \frac{\frac{\partial U}{\partial p} + p \cdot \frac{\partial V}{\partial p}}{\vartheta}\right) + \\ & + d n_1 \left(\frac{\partial S}{\partial n_1} - \frac{\frac{\partial U}{\partial n_1} + \frac{p \partial V}{\partial n_1}}{\vartheta}\right) + d n_2 \left(\ldots \right) + \ldots > 0 . \end{aligned}\right\} \tag{IVb}$$

Die beiden ersten Klammerausdrücke fallen zufolge (IIb) weg, so daß man für

$$S - \left(\frac{U + p V}{\vartheta}\right) = \varphi \text{ (PLANCKs thermodynam. Potential)} \tag{IVc}$$

erhält:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial n_1} \cdot d n_1 + \frac{\partial \varphi}{\partial n_2} \cdot d n_2 + \cdots > 0 \quad . \tag{IVd}$$

Also strebt dies thermodynamische Potential einem Maximum zu. Dabei bedarf man fürs Gleichgewicht in (IVd) nur der Kenntnis der Relativwerte der Differentiale, denn die Gleichung ist dann eine Nullgleichung.

Es ist nicht überflüssig, zu erwähnen, daß GIBBS die Funktionen $L_a \ldots$ als die thermischen Potentiale bezeichnet hat.

2. Die allgemeinen Gleichungen für die elektromotorische Kraft galvanischer Ketten.

Der zweite Hauptsatz kann in Form von Gleichungen nur auf umkehrbare Vorgänge angewendet werden und besitzt hier die Form von Gleichgewichtsbedingungen. Deshalb können nur solche Vorgänge in den Ketten den genannten Formeln sich quantitativ fügen. Als umkehrbar sind dabei solche Vorgänge definiert, die durch eine so kleine Abweichung des Zustandes vom Gleichgewichtszustand ermöglicht sind, daß eine verschwindend kleine Arbeit genügt, um diese Abweichung aufzuheben und dann im umgekehrten Sinn anzubringen. Dabei muß das System die weitere Bedingung erfüllen, durch diese Abänderung völlig in den ursprünglichen Zustand zurückzukehren. Es dürfen also irreversible Vorgänge sich in nur so kleinem Betrag abspielen, daß die ihnen entsprechenden Wärme- und Arbeitsbeträge neben den reversiblen verschwinden. Als irreversibel sind dabei alle die Vorgänge bezeichnet, die solche Veränderungen hinterlassen, zu deren Beseitigung eine Maschine erforderlich wäre, die imstande wäre, Wärme einer einzigen Temperatur quantitativ in Arbeit zu verwandeln, ohne daß in anderen Körpern Veränderungen (der Temperatur oder Dichte) zurückblieben. Damit sind Joule-Wärmen bereits ausgeschlossen als irreversibel. Es dürfen also die thermodynamischen Gleichungen nur auf Vorgänge bei so kleiner Stromstärke angewendet werden, daß die Joule-Wärmen neben den anderen beteiligten Wärme- und Arbeitsbeträgen verschwinden. Die Thermodynamik läßt also nur Schlüsse auf elektromotorische Kräfte, nicht solche auf Stromstärken zu. Letztere gehören als Zeitphänomene offenbar zum kinetischen Gebiet, das mit Thermodynamik allein nicht zu beherrschen ist. Man erkennt die Rolle der Joule-Wärmen übrigens schon daran, daß sie nicht mit der Stromrichtung das Vorzeichen wechseln, sondern dem Quadrat der Stromstärke proportional sind. Dieser Überlegung entsprechend sind die Peltier-Wärmen an den Grenzflächen in der Kette reversible Wärmen. Dazu kommen endlich die chemischen Veränderungen, die gleichfalls durch Stromumkehrung rückgängig gemacht werden müssen. Diese Bedingung ist bei verschwindenden Joule-Wärmen keineswegs immer erfüllt. Wenn sie nicht erfüllt ist, so kann das zweierlei Ursachen haben. Einmal gewissermaßen apparative. Z. B. wenn bei der Betätigung der Kette ein Stoff entsteht, dem der Apparat zu entweichen gestattet, etwa ein Gas. Es ist dann selbstverständlich, daß bloße Stromumkehrung den ursprünglichen Zustand nicht wieder herzustellen vermag. Solche Nichtumkehrbarkeit ist häufig. Die zweite Ursache läßt sich so nicht beseitigen und ihre Abwesenheit ist deshalb erst in jedem einzelnen Fall zu prüfen. Es können nämlich beim stromliefernden Prozeß in der Kette Stoffe entstehen, deren Rückbildung bei Umkehrung der Stromrichtung ausbleibt, obgleich die Elemente zu ihrer Bildung in der nötigen Menge alle vorhanden sind, obgleich also ihre „hylotropen" nicht fehlen. Durch Anwendung geeigneter Katalysatoren kann es gelingen, diese Rückbildung in der erforderlichen Zeit zu bewirken. Häufiger aber wird das nicht möglich sein. Man kann das dann stets so auffassen, als ob der stromliefernde Vorgang zu **Folgereaktionen** geführt habe, die selbst nicht stromliefernd die Bilanz zum Teil irreversibel machten. Denn ihre Wärmetönung wurde abgegeben, ohne daß die maximale Arbeit daraus entnommen wurde. Es ist eine Oberflächlichkeit, die immer wiederkehrt, zu sagen, es gäbe grundsätzlich irreversible chemische Vorgänge. Der chemische **Einzel**vorgang ist immer reversibel, soweit exakte Forschung heute reicht. Aus chemisch unvollkommen erforschten Bruttobefunden

eine grundsätzliche Irreversibilität abzuleiten, wie oftmals geschieht, ist keine grundstürzende Entdeckung, sondern mit thermodynamischer Bestimmtheit falsch und wird fast immer durch gänzlichen, stillschweigenden Verzicht auf die saubere Aufklärung des Chemismus der betrachteten Vorgänge beleuchtet. Schon hier sieht man die Beteiligung der Reaktionsgeschwindigkeit bei elektromotorischen Prozessen. Kennte man in jedem Einzelfall die Geschwindigkeitsgesetze, so wäre man der oben als notwendig bezeichneten Prüfung der chemischen Reversibilität enthoben.

Wenn auch die Umkehrbarkeit prinzipiell gar nichts zu tun hat mit der Konstanz der Elemente, so hat doch die Erfahrung ergeben, daß bei nicht zu rascher Stromentnahme umkehrbare Elemente im allgemeinen nahe konstant zu sein pflegen.

Im folgenden soll die Temperatur in absolutem Maß, im ganzen System überall gleich sein. Die Teile des Systems sollen jedoch unter verschiedenen Drucken $p_1, p_2 \ldots p_m$ stehen und die Volumina $V_1, V_2 \ldots V_m$ einnehmen. Die Größen z ersetzen wir jetzt durch die in elektrochemischen Äquivalenten gezählten Massen der Bestandteile $n_1, n_2 \ldots$

Diese Massen, die Drucke und die Temperatur sind dann die unabhängigen Zustandsvariabelen des Systems.

Schließt man den Strom im System für ein kurzes Zeitelement, so geht die Elektrizitätsmenge δe hindurch und die Arbeit

$$\delta A = E\,\delta e + \sum_m p_m\,\delta V_m \tag{1}$$

wird geleistet. Darin ist E die elektromotorische Kraft und die δV bedeuten die Änderungen des Volums, die durch den Stromdurchgang hervorgerufen werden.

Hält man die Temperatur konstant, liegen also nur isotherme Vorgänge zugrunde, so ist:

$$-E\,\delta e = \delta F + \sum_m p_m\,\delta V_m \quad . \tag{1a}$$

Nun sind auch die p konstant, daher wird

$$\delta F = \sum_z \frac{\partial F}{\partial n_z} \cdot \delta n_z \quad , \tag{1b1}$$

$$\delta V = \sum_z \frac{\partial V}{\partial n_z} \cdot \delta n_z \quad , \tag{1b2}$$

$$\delta U \doteq \sum_z \frac{\partial U}{\partial n_z} \cdot \delta n_z \quad . \tag{1b3}$$

Der Stromschluß hinterläßt bei den vorausgesetzten Vorgängen Veränderungen im Innern oder nur unmittelbar an den Grenzen der Elektrolyte gegen die Metalle oder gegeneinander, nicht aber in den Metallen selbst. Das FARADAYsche Gesetz fordert, daß die von der Stoffmenge 1 übergeführte Elektrizitätsmenge der letzteren proportional sei, daß also:

$$\frac{\delta e}{\delta n_z} = k_z \quad . \tag{2}$$

Daraus folgt mit (1a):

$$-E = \sum_z \frac{1}{k_z}\left(\frac{\partial F}{\partial n_z} + p_1 \frac{\partial V_1}{\partial n_z} + \cdots + p_m \frac{\partial V_m}{\partial n_z}\right) \quad . \tag{3}$$

Die Größen k sind nur für Konzentrationsketten mit Überführung von 1 verschieden (siehe weiter unten).

Wir leiten jetzt die Beziehung des stromliefernden Vorganges zu den kalorischen Größen ab.

3. Elektromotorische Kraft und Temperatur.

Wir stellen alle Teile des Systems unter den gleichen, konstanten Druck p und, wie vorhin, unter die gleiche Temperatur. Das Volum des Systems sei V.

Zu Berechnungen von Temperaturkoeffizienten aus der Thermodynamik bedarf man allgemein der Kenntnis der Gesamtenergieänderung und der nutzbaren Arbeit.[1] Die letztere ist bei den elektrochemischen Vorgängen an der elektromotorischen Kraft meßbar. Das verleiht hier den thermodynamischen Ergebnissen eine sonst nicht erzielbare Anschaulichkeit. Wie schon die übliche Form des zweiten Hauptsatzes erkennen läßt, ist weiter der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft zu berechnen und die Arbeit, wie die Gesamtenergieänderung auf die Einheit der durchgegangenen Elektrizitätsmenge zu beziehen. Das bedingt die folgenden Ansätze.

Die Gesamtenergie ergibt sich für unseren Sonderfall aus A, B, (I), (Ia) u. (Ib):

$$U = F - \vartheta \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta}(F + p\,V) \quad . \tag{4}$$

Mit (1b) 3. ergibt sich daraus:

$$\frac{\delta U}{\delta e} = \sum_z \frac{1}{k_z}\left(\frac{\partial F}{\partial n_z} - \vartheta \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial F}{\partial n_z} + p \cdot \frac{\partial V}{\partial n_z}\right)\right) \quad . \tag{5}$$

Für E ergibt (3) die einfachere Sonderform:

$$-E = \sum_z \frac{1}{k_z}\left(\frac{\partial F}{\partial n_z} + p \cdot \frac{\partial V}{\partial n_z}\right) \quad . \tag{6a}$$

Mit (2) ergibt sich daraus:

$$-E = \sum_z \frac{1}{k_z} \cdot \frac{\partial F}{\partial n_z} + p \cdot \frac{\delta V}{\delta e} \quad . \tag{6b}$$

Differentiiert man (6a) nach ϑ und erweitert mit ϑ, so wird:

$$\left.\begin{aligned} \sum_z \frac{1}{k_z} \vartheta \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial F}{\partial n_z} + p \cdot \frac{\partial V}{\partial n_z}\right) = -\vartheta \cdot \frac{\partial E}{\partial \vartheta} - \\ -\vartheta \sum_z \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{1}{k_z}\right)\right)\left(\frac{\partial F}{\partial n_z} + p \cdot \frac{\partial V}{\partial n_z}\right) \quad . \end{aligned}\right\} \tag{6c}$$

Setzt man dies in (5) ein, so erhält man endlich:

$$\frac{\delta U}{\delta e} = -E - p \cdot \frac{\delta V}{\delta e} + \vartheta \cdot \frac{\partial E}{\partial \vartheta} + \vartheta \sum_z \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{1}{k_z}\right)\right)\left(\frac{\partial F}{\partial n_z} + p \cdot \frac{\partial V}{\partial n_z}\right) \quad . \tag{7}$$

Dies sind die Gleichungen für den Fall des Stromdurchgangs.

[1]) Über die freie Energie vgl. das thermodynamische Begriffssystem von G. N. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. 35. 1. 1913.

Spielt sich die bis hierher als stromliefernd betrachtete Reaktion ohne Stromlieferung ab, so kann das entweder ganz ohne Kettenanordnung geschehen, als einfache chemische Reaktion „in vitro" oder man schließt die Kette in sich, ohne den Übergang auch der Arbeit in Wärme zu verhindern, dann tritt bei Durchgang der Elektrizitätsmenge δe eine Wärmetönung auf. Dabei soll Q die Wärmetönung für den Umsatz eines Grammäquivalentes sein. Also wird nach A:

$$-Q = \frac{\delta U}{\delta e} + p \cdot \frac{\delta V}{\delta e} \quad . \tag{8}$$

Dabei ist die Wärmetönung Q als positiv gerechnet, wenn das System Wärme abgibt.

Leistet das System noch zugleich elektrische Arbeit, dem Durchgang der Elektrizitätsmenge 1 entsprechend, so muß die aufgenommene Wärme $-Q$ um das Äquivalent dieser Arbeit E vergrößert werden, d. h. es muß sein:

$$-Q + E = \frac{\delta U}{\delta e} + p \cdot \frac{\delta V}{\delta e} + E \quad . \tag{9}$$

Die Differenz

$$E - Q = q \tag{10}$$

heißt die latente oder (sekundäre) Wärme der Kette, ihr negativer Betrag auch wohl die HELMHOLTZ-Wärme. Sie entspricht vollkommen den anderen latenten Wärmen, die der zweite Hauptsatz kennen gelehrt hat.

Setzt man (8) in (7) ein, so wird:

$$Q = E - \vartheta \cdot \frac{\partial E}{\partial \vartheta} - \vartheta \cdot \sum_z \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{1}{k_z}\right)\left(\frac{\partial F}{\partial n_z} + p \cdot \frac{\partial V}{\partial n_z}\right) \quad . \tag{11}$$

$$q = \vartheta \cdot \frac{\partial E}{\partial \vartheta} + \vartheta \cdot \sum_z \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{1}{k_z}\right)\left(\frac{\partial F}{\partial n_z} + p \cdot \frac{\partial V}{\partial n_z}\right) \quad . \tag{12}$$

Hängen die k_z nicht von der Temperatur ab, handelt es sich also nicht um Überführungszahlen, so werden die GIBBS-HELMHOLTZschen Formeln erhalten:

$$Q = E - \vartheta \cdot \frac{\partial E}{\partial \vartheta} \quad . \tag{11a}$$

Vgl. auch die Ableitung für die Gültigkeit dieser Gleichung für konstanten Druck, die R. LORENZ[1]) mit KATAYAMA gegeben hat. Da die elektromotorische Kraft immer bei konstantem Druck gemessen wird, so bedarf man ihrer dabei. Daselbst ist dann $Q = Q_p$ (Wärmetönung bei konstantem Druck). Aus (10) und (11a) folgt:

$$q = \vartheta \cdot \frac{\partial E}{\partial \vartheta} \quad . \tag{12a}$$

Auf die vollständigen Formeln, die den Temperaturkoeffizienten der Überführungszahlen zum Ausdruck bringen, hat GANS zuerst hingewiesen und experimentelle Belege dafür erbracht (siehe weiter unten). Die Formeln (11) und (12) vereinfachen sich dabei sehr, weil nur ein einziges k_z im Fall der Anwendung in die Rechnung eintritt. Bei Konzentrationsketten mit Überführung nämlich erweist sich nur die Kenntnis einer Überführungszahl y als nötig und es besteht dann die Gleichung:

$$k\, y = \text{konst.}$$

---

[1]) R. LORENZ, Ztschr. f. phys. Chem. **62.** 119. 1908.

so daß zufolge (6a) und (11) wird:

$$Q = E - \vartheta \cdot \frac{\partial E}{\partial \vartheta} + \vartheta E \cdot \frac{\partial \ln y}{\partial \vartheta} \quad . \tag{11b}$$

Die latente Wärme eines Elementes fällt je nach der Stromrichtung positiv oder negativ aus, wie die Formeln zeigen. Darauf kann man sich stützen, wenn man sie experimentell bestimmen will.

Mißt man nämlich die Wärmeentwicklung im Element kalorimetrisch, wenn man es einmal Strom liefern läßt, das andere Mal dieselbe Elektrizitätsmenge in umgekehrter Richtung hindurchschickt, so erhält man im ersten Fall bei konstant erhaltener Stromstärke J in der Zeit t die Wärmemenge (W = innerer Widerstand):

$$Q_1 = \left(W J - \vartheta \cdot \frac{\partial E}{\partial \vartheta}\right) J t \tag{13a}$$

und beim Rückgängigmachen des Vorganges:

$$Q_2 = \left(W J + \vartheta \cdot \frac{\partial E}{\partial \vartheta}\right) J t \tag{13b}$$

so daß sich schließlich ergibt:

$$q = \vartheta \cdot \frac{\partial E}{\partial \vartheta} = \frac{Q_2 - Q_1}{2 J t} \quad . \tag{13c}$$

Die Einheiten in der Formel sind dabei nach den neuesten Bestimmungen gegeben durch die Zahl:

23054 ,

wodurch man die Kalorienzahl zu dividieren hat, um die für den Umsatz eines Grammäquivalentes aufzuwendende Zahl Joule zu erhalten. Da man die Rechnung für Kalorien hier stets so führt, daß man den Umsatz eines Grammäquivalents betrachtet, so hat man die erhaltene Zahl durch 96500 zu dividieren, um dem durch 1 Coulomb bewirkten Umsatz zu entsprechen und dann noch durch das elektrische Äquivalent der Kalorie $0{,}2386_5$. Dabei ergibt sich die genannte Zahl, die unmittelbar Kalorien auf Volt reduziert.

Der Grenzfall der Gültigkeit der Helmholtz-Thomsonschen Regel wird erhalten, wenn (abgesehen von Konzentrationsketten mit Überführung) $\frac{\partial E}{\partial \vartheta} = 0$ ist. Dann zeigen die Formeln (13), daß die Tätigkeit des Elements ohne Wärmeaufnahme oder Abgabe an die Umgebung sich vollzieht.

Arbeitet das Element unter Wärmeaufnahme, so würde es ohne Wärmezufuhr von außen sich bei Stromschluß abkühlen. Hier wird die Spannung mit steigender Temperatur wachsen.

Arbeitet das Element unter Wärmeabgabe, so ist ihm Wärme zu entziehen, um es bei Stromlieferung auf konstanter Temperatur zu erhalten. Hier sinkt die Spannung mit steigender Temperatur.

Das Glied $\vartheta \cdot \frac{\partial E}{\partial \vartheta}$ erfährt eine physikalische Deutung durch andere Erscheinungen, wenn man seine formale Ähnlichkeit mit dem Ausdruck für Peltierwärmen beizieht. Lord Kelvin fand, daß die Peltierwärme zwischen 2 Leitern I. Klasse gegeben ist durch einen Ausdruck der Form:

$$Q' = \vartheta \cdot \frac{\partial E}{\partial \vartheta} \cdot J t$$

worin J die Stromstärke bedeutet. Die Wärme kehrt mithin mit dem Strom ihr Vorzeichen um und kann mithin als eine umkehrbare Erscheinung zur Deutung in Betracht kommen. Dafür spricht auch, daß nach HERROUN[1]) die DANIELL-Elemente keine von der Stromrichtung abhängige Wärmetönung bemerken ließen. Trifft die Deutung zu, dann hat man im allgemeinen mit 3 Peltierwärmen zu tun, zweien zwischen Metall und Elektrolyt und einer zwischen 2 Elektrolyten. Die letztere kann unbedenklich als sehr klein angesehen werden. Die Peltierwärmen zwischen Leitern I. und II. Klasse hat zuerst GILL wenigstens relativ gemessen. Er verwendete eine sehr genaue bolometrische Methode und fand für Cd in $CdSO_4$-Lösungen folgende Werte für Stromstärke J und Peltierwärme Q' (a unbekannt):

Konz.	J	aQ'	aQ/J	Mittel
10%	342	90	0,251	
	227	69	0,250	0,250
	137	34	0,249	
5%	264	59	0,223	
	147	34	0,231	0,228
	78	18	0,231	
2,5%	212	58	0,220	
	106	23	0,215	0,218
	56	12	0,217	

Ebenso fielen Messungen mit Cu und Zn in Lösungen ihrer Sulfate aus. Die Peltierwärme war der Stromstärke in der Tat auch hier proportional und stieg mit steigender Konzentration der Lösung. Zieht man die elektrolytische Dissoziationstheorie bei, so läßt sich das letztere Ergebnis ableiten und auch, daß die Peltierwärme von der Natur des Anions nicht abhängen darf.

H. JAHN[2]) fand später, unmittelbar kalorimetrisch die folgenden Peltierwärmen:

	Q' cal
$Cu/CuSO_4$	9,38
$Zn/ZnSO_4$	9,47
$Cd/CdSO_4$	8,17

Sie stimmen so nahe mit denen überein, die man nach dem KELVINschen Ausdruck unter Beiziehung der von BOUTY und GOCKEL ermittelten thermoelektromotorischen Kräfte berechnet, daß man den oben gegebenen Ausdruck auch für Metall-Elektrolyt als gültig ansehen darf.

JAHN hat für 20° die Wärmemengen bestimmt, die in Zersetzungszellen lokalisiert auftreten. Sie sind wegen der Umkehrbarkeit den in den entsprechenden Ketten auftretenden gleich zu setzen. Subtrahierte er von ihnen die oben genannten Peltierwärmen, so erhielt er die an den Anoden lokalisierten Wärmemengen, während die Peltierwärmen den an der Kathode lokalisierten entsprachen:

Elektrolyt	Gesamtwärme, die in der Zelle lokalisiert ist	An der Kathode lokalisierte Wärmemenge	An der Anode lokalisierte Wärmemenge
$CuSO_4$	+11,77	−10,07	+21,84
$ZnSO_4$	+ 9,89	−10,17	+20,06
$CdSO_4$	+12,46	− 8,77	+21,13
$Cu(NO_3)_2$	+15,36	−10,07	+25,43
$AgNO_3$	+30,52	+ 2,35	+28,17
$Pb(NO_3)_2$	+21,08	− 2,43	+23,51

[1]) HERROUN, Beibl. **13.** 397. 1889.
[2]) H JAHN, Ztschr. f. phys. Chem. **18.** 415. 1895.

Mit Hilfe dieser Zahlen ließ sich beweisen, daß die Helmholtzwärmen in der Tat mit den Peltierwärmen identisch sind.

Zunächst zeigt die Tabelle, daß für das Daniell-Element, wo die Helmholtzwärme praktisch Null ist, sich ergibt:

$$- 9{,}38 + 9{,}47 = 0{,}09 \text{ cal.}$$

Die Kombination

$$Cu, Cu(NO_3)_2\ AgNO_3, Ag$$

liefert die algebraische Summe der Peltierwärmen:

$$9{,}38 + 2{,}27 = 11{,}65 \text{ cal.}$$

Denn das Anion darf keinen Einfluß ausüben, wenn anders die Dissoziationstheorie richtig ist. Jahn fand die Helmholtzwärme zu 9,96 cal, also immerhin sehr nahe übereinstimmend. Für die Sulfate derselben Metalle müßte danach dieselbe Zahl sich ergeben und in der Tat fand Jahn 10,44 für die Helmholtzwärme in diesem Fall. Es ist zweckmäßig, daran zu erinnern, daß diese Bestätigungen, außer der beim Daniell-Element, auf der elektrolytischen Dissoziationstheorie fußen, die im übrigen in diesem thermodynamischen Kapitel nicht vorausgesetzt wird.[1])

Experimentelle Bestätigung.

Für den Sonderfall der Helmholtz-Thomsonschen Regel hat J. Thomsen[2]) eine Anzahl Bestimmungen mitgeteilt. Seine Tabelle enthält unter W die auf zwei elektrochemische Äquivalente bezogene Wärmetönung und ihren Relativwert, bezogen auf die Wärmetönung des Daniell-Elements gleich 1, ferner die elektromotorischen Kräfte E bezogen auf die des Daniell-Elements gleich 1. Thomsen wählte zwei elektrochemische Äquivalente anstatt einem, damit die Wärmetönungen sich auf die üblichen Mengen chemischer Äquivalente bezögen, die ja beim Daniell-Element zwei elektrochemischen Äquivalenten gleichkommen.

	Q absolut	Q relativ	E
Zn, H_2SO_4 + 100 aq, $CdSO_4$ konz., Cu	50130	1	1
Zn, H_2SO_4 + 100 aq, $CdSO_4$ konz., Cd	16590	0,33	0,33
Zn, HCl, AgCl, Ag	54080	1,08	1,065
Zn, H_2SO_4 + 100 aq, HNO_3, C	96080	1,92	1,86
Zn, H_2SO_4 + 100 aq, HNO_3 + 7 aq, C	82810	1,65	1,69
Cu, H_2SO_4 + 100 aq, CrO_3, SO_3aq, C	99790	1,99	1,85
Cu, H_2SO_4 + 100 aq, HNO_3, C	45950	0,92	0,88
Cu, H_2SO_4 + 100 aq, HNO_3 + 7 aq, C	32680	0,65	0,73
Fe, $FeCl_2$aq, $FeCl_3$aq, C	44430	0,89	0,90

Die erste Prüfung der allgemeinen Helmholtzschen Formel hat Czapski durchgeführt. Die latente Wärme berechnete er aus den Zahlen von J. Thomsen mit Hilfe der Gleichung (10) und verglich sie mit der aus der elektromotorischen Kraft und ihrem Temperaturkoeffizienten berechneten. Die beiden letzteren Größen bestimmte er experimentell. Wenn auch die Zahlen Czapskis[3]) der Größenordnung und dem Vorzeichen nach eine Übereinstimmung von $Q—E$ und $\vartheta \cdot \partial E / \partial \vartheta$ erkennen lassen, so ist doch ihre Genauigkeit so dürftig,

[1]) Vgl. auch A. Szarvassi, Ann. d. Phys. (4) **17.** 248. 1905. — P. Bräuer, Ztschr. f. phys. Chem. **65.** 111. 1908.

[2]) J. Thomsen, Wied. Ann. **11.** 236. 1880.

[3]) Czapski, Wied. Ann. **21.** 209. 1884.

daß man nicht von quantitativer Bestätigung der HELMHOLTZschen Formel reden kann.

	$-\vartheta \cdot \frac{\partial E}{\partial \vartheta}$	$Q - E$
$ZnCl_2$ (1,247), AgCl	+ 6,8	+10,68
$ZnCl_2$ sehr verd., AgCl	+10,2	+18,4
$FeCl_2$, Hg_2Cl_2	+ 9,8	+17,8
$ZnCl_2$, Hg_2Cl_2	− 2,0	− 0,6
$ZnBr_2$, Hg_2Br_2	−9,4 bis −15,6 je nach Konz. d. $ZnBr_2$	bis −19
$CdCl_2$, Hg_2Cl_2	−5,4	−4,2

Ebenfalls sehr unbefriedigend waren die Untersuchungen von GOCKEL.[1]) Er bestimmte die thermische Veränderlichkeit der einzelnen Teile der Ketten, indem er die elektromotorisch wirksamen Grenzflächen auf verschiedenen Temperaturen erhielt. Daraus wurden dann die Temperaturkoeffizienten der Ketten ausgerechnet. GOCKELS Messungen ruhen auf Voraussetzungen, die in der Literatur eingehende Besprechung erfahren haben. Sie stimmen übrigens mit früheren von LINDIG, BLEEKRODE, BOUTY u. a. gut überein. In qualitativer Hinsicht bestätigen sie die HELMHOLTZsche Formel in den meisten Fällen, doch nicht bei Elementen mit Mercuroverbindungen, die sich z. T. schon bei CZAPSKIS Messungen abnorm verhalten hatten. So hatten v. HELMHOLTZ und CZAPSKI an der HELMHOLTZschen Calomelkette:

$$Hg,\ Hg_2Cl_2,\ ZnCl_2\ aq,\ Zn$$

nur einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten gefunden, während doch aus den THOMSENschen Zahlen sich eine latente Wärme von 30,2 cal (verdünntes $ZnCl_2$), eine Stromwärme aber von 50,5 cal berechnete und daraus ein viel größerer positiver Temperaturkoeffizient folgte.

Lösungen mit $^1/_2$ Gramm-Äquivalent im Liter.

	Temperaturkoeffizient Volt	$-q$ a.d. Temperaturkoeffizienten	$-q$ aus E und Q
ZnAc, CuAc	−0,000025	+ 0,6	+ 3,6
ZnAc, PbAc	−0,000044	+12,0	+19,0
ZnAc, CdAc	−0,000190	+ 5,0	0
CdAc, PbAc	−0,000275	+ 7,2	+18,7
CdAc, CuAc	+0,000157	− 4,0	+ 3,6
PbAc, CuAc	+0,000385	−10,3	−14,0
$ZnSO_4$, $CuSO_4$	+0,000034	− 0,8	0
ZnJ_2, CdJ_2	−0,000090	+ 2,4	+ 9,7
$ZnBr_2$, $CdBr_2$	−0,000028	+ 0,73	+10,2
$ZnCl_2$, AgCl	−0,000419	+11,3	+12 bis +16
$CdCl_2$, AgCl	−0,000252	+ 6,88	—
$ZnBr_2$, AgBr	−0,000273	+ 7,28	+11,2
$CdBr_2$, AgBr	−0,000171	+ 4,56	+ 3,1
ZnJ_2, AgJ	−0,000188	+ 5,00	+ 7,1
$ZnCl_2$, Hg_2Cl_2	+0,000113	− 2,9	− 0,6
$CdCl_2$, Hg_2Cl_2	+0,000106	− 2,8	− 4,1
$CdBr_2$, Hg_2Br_2	+0,000141	− 3,76	−20,6
ZnJ_2, Hg_2J_2	+0,000341	− 8,90	− 5,8
CdJ_2, Hg_2J_2	+0,000297	− 7,90	−13,5

[1]) GOCKEL, Wied. Ann 24. 618. 1885.

Es war erforderlich, daß die in die Formel eingehenden Größen alle unmittelbar am selben Element gemessen und nicht erst durch Vereinigung von Daten verschiedener Herkunft gewonnen würden. Dann erst konnte man eine quantitative Prüfung des Gesetzes erwarten. Dies verdankt man H. Jahn. Er hat zum erstenmal die strenge Bestätigung der Helmholtzschen Formel erbracht.

Bei starken Elementen ließ er das im Eiskalorimeter stehende Element den Strom liefern und maß die im ganzen Kreise entwickelte Wärme. Bei schwachen Ketten sandte ein Bunsen-Element seinen Strom durch das Element. Wie gut die Ergebnisse mit beiden Methoden übereinstimmten, zeigt der Befund am Daniell-Element, das nach der ersten 49,85, bzw. 50,17 cal., nach der zweiten 50,31 cal entwickelte. Daraus folgt das Mittel für $Q = 50{,}11$ cal. Dagegen schickte das Element 50,526 cal in den Schließungsdraht. Die Helmholtzwärme war daher $-0{,}416$ cal, während sich aus dem von Gockel gemessenen Temperaturkoeffizienten $-0{,}000034$ der beinahe gleiche Betrag von $-0{,}428$ cal berechnet. Das Daniell-Element nimmt also bei seiner Betätigung Wärme auf. Deshalb muß seine elektromotorische Kraft mit der Temperatur wachsen. Die anderen Beispiele, die Jahn[1]) gibt, stimmen immer noch sehr befriedigend, obwohl nicht mehr so vollkommen.

	Gesamtwärme	Stromwärme	Helmholtzwärme gefunden	Helmholtzwärme berechnet
Cu, CuAc, PbAc, Pb	17,53	21,68	−4,15	−4,78
Ag, AgCl, $ZnCl_2$ + 100aq, Zn	52,05	46,91	+5,14	+5,08
Ag, AgCl, $ZnCl_2$ + 50aq, Zn	48,91	46,29	+2,62	+2,61
Ag, AgCl, $ZnCl_2$ + 25aq, Zn	46,99	44,33	+2,66	+2,51
Ag, AgBr, $ZnBr_2$ + 25aq, Zn	39,76	38,28	+1,48	+1,33

	Temperaturkoeffizient Volt	$-q$ beobachtet	$-q$ berechnet
Cu, $CuSO_4$ + 100aq, Zn, $ZnSO_4$ + 100aq	+0,000034	−0,416	−0,428
Cu, Cu-Azetat, aq, Pb, Pb-Azetat + 100aq	+0,000385	−5,437	−4,844
Ag, AgCl, Zn, $ZnCl_2$ + 100aq	−0,000409	+4,66	+5,148
Ag, AgCl, Zn, $ZnCl_2$ + 50aq	−0,00021	+2,186	+2,644
Ag, AgCl, Zn, $ZnCl_2$ + 25aq	−0,000202	+2 239	+2,54
Ag, AgBr, Zn, $ZnBr_2$ + 25aq	−0,000106	+1,164	+1,334

Den Widerspruch beim Calomelelement hat W. Nernst[2]) aufgeklärt. Unter Beiziehung der Bildungswärme von $HgBr_2$ konnte er nachweisen, daß die Bildungswärme von Hg_2Cl_2 durch Thomsen falsch bestimmt worden war. Er fand für $HgBr_2$ 40,5 cal (Varet wenig später 40,7 cal), für seine Bildungswärme aus Hg_2Br_2 16,0 cal, und mit Hilfe dieser Zahlen fand sich die für Hg_2Cl_2 zu 62,6 cal (aus Cl_2, 2 Hg). Setzt man nun Gültigkeit der Helmholtz-Thomsonschen Regel voraus, so berechnet sich 1,004 Volt, während 1,01 gefunden wurde. Diese Übereinstimmung beweist die Richtigkeit der Voraussetzung und fordert damit, daß der Temperaturkoeffizient des Elements äußerst klein sei, ganz wie gefunden worden war.

Auch Chroustchoff und Sitnikoff[3]) haben solche Unvollkommenheiten der kalorischen Messungen Thomsens aufgefunden. Sie maßen die elektro-

[1]) H. Jahn, Wied. Ann. 28. 21. 491. 1886.
[2]) W. Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. 2. 23. 1888.
[3]) H. Chroustchoff und Sitnikoff, Compt. rend. 108. 937. 1889.

motorischen Kräfte und ihre Temperaturkoeffizienten und berechneten aus letzteren und den THOMSENschen Zahlen wiederum die elektromotorischen Kräfte nach der HELMHOLTZschen Formel. Endlich ermittelten sie die letzteren aus bloß thermischen Daten und erhielten damit weit schlechter stimmende Werte E'.

	E gefunden	E berechnet	E' berechnet thermochemisch
Cu, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $PbSO_4$, Pb	0,61	0,608	0,383
Hg, Hg_2Cl_2, $ZnCl_2$, $PbCl_2$, Pb	0,54	0,500	0,434
Pb, $PbSO_4$, $ZnSO_4$, Zn	0,50	0,506	0,697
Hg, Hg_2Cl_2, KCl, AgCl, Ag	−0,06	−0,062	+ 0,090

F. STREINTZ[1]) benutzte, wie JAHN, ein Eiskalorimeter und maß darin nach der S. 514, Gleichung (13), angegebenen Methode die HELMHOLTZ-Wärmen von Sekundärelementen. Wurden noch die Temperaturkoeffizienten beigezogen, so konnte man aus ihnen die HELMHOLTZ-Wärmen berechnen. So fand sich beim Bleiakkumulator:

$\partial E/\partial \vartheta$	q berechnet	q gefunden
0,000326	4,28	4,05
0,000316	4,05	3,92

Von besonderer Wichtigkeit ist hier die Anwendung der HELMHOLTZ-GIBBSschen Formel deshalb, weil man beim Bleiakkumulator mit ihrer Hilfe einwandfrei feststellen kann, um welchen stromliefernden Vorgang es sich handelt. Die hierher gehörigen Rechnungen hat DOLEZALEK[2]) in seiner wertvollen Monographie durchgeführt. Der Fall liegt insofern interessant, als man hier eine Kette vor sich hat, wofür in einem Punkt die HELMHOLTZ-THOMSONsche Regel gilt, während oberhalb und unterhalb davon die Temperaturkoeffizienten mehr und mehr in Betracht kommen.

Bei einer Säuredichte von 1,044 bei 15° (0,7 Mol H_2SO_4/Liter) ist $\frac{\partial E}{\partial \vartheta}$ für den Akkumulator = 0. Hier bedarf man also nur der Wärmetönung, um E zu berechnen. Für die stromliefernde Reaktion:

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$$

hat sie FR. STREINTZ[3]) zu 86800 cal bestimmt. TSCHELTZOW[4]) hatte 88800 cal gefunden. Diese Zahlen beziehen sich auf sehr verdünnte Säure, sind also — durch Subtraktion von 1056 cal — auf die Konzentration 1,044 spez. Gew. umzurechnen, womit man findet:

85700 cal bzw. 87700 cal .

Daraus folgt:

E ber. STREINTZ	E ber. TSCHELTZOW	E beob.
1,86	1,90	1,89—1,90 Volt

Die meist benutzte Säure hat die Dichte 1,15 ($H_2SO_4 + 21H_2O$). Die Verdünnungswärme ist hier 1600 cal und der Temperaturkoeffizient wurde

[1]) F. STREINTZ, Wied. Ann. **49.** 564. 1893.
[2]) F. DOLEZALEK, Die Theorie des Bleiakkumulators. Halle a. S., W. Knapp, 1901.
[3]) FR. STREINTZ, Wied. Ann. **53.** 698. 1894.
[4]) TSCHELTZOW, Compt. rend. **100.** 1458. 1485.

bestimmt zu $+0{,}4 \cdot 10^{-3}$ Volt/grad bei $\vartheta = 290$. Damit berechnet man 1,96 bis 2,01 Volt an Stelle der gemessenen 1,99—2,01 Volt, mittels der HELMHOLTZ-GIBBSschen Formel.

Bei großer Verdünnung der Säure hat der Temperaturkoeffizient das umgekehrte Vorzeichen. Er beträgt in einer 0,01 molaren Säure bei 18^0 rund $-0{,}001$ Volt/grad und die E.M.K. ist hier 1,66 Volt. Die HELMHOLTZ-GIBBSsche Formel liefert hier 1,63 Volt. Das Temperaturglied macht also hier schon $-0{,}29$ Volt aus.

Daß die Sulfatbildung an beiden Elektroden stromliefernd erfolgt und daß nicht etwa an der Superoxydelektrode primär stromliefernd Oxyd gebildet wird, das sekundär nicht stromliefernd in Sulfat übergeht, wird durch diese vorzüglichen Übereinstimmungen bewiesen. Denn andernfalls erhielte man 1,32 statt 1,9 Volt.

Wertvoll und von besonderem Interesse sind die Messungen von BUGARSZKY[1]), die sich auf elektromotorische Kräfte und ihre Temperaturkoeffizienten erstreckten. Es wurden Mercuroverbindungen beiderseits in den Ketten reinem Quecksilber gegenübergestellt, das mit ihnen überschichtet war. Als Elektrolyt diente auf jeder Seite eine $^1/_{100}$ normale Kaliumsalzlösung des gleichen Anions. In beiden Kaliumsalzlösungen war noch KNO_3 bis zur Normalität aufgelöst, oder ein anderes indifferentes Kaliumsalz.

In der folgenden Tabelle sind die Wärmetönungen, aus J. THOMSENS, VARETS und BERTHELOTS Angaben entnommen, wieder, wie oben, auf je zwei elektrochemische Äquivalente bezogen (wegen des zweiwertigen Mercuroions).

	$E - \vartheta \cdot \frac{\partial E}{\partial \vartheta}$	Q
HgCl, HgBr	3935	4010
HgAc, HgBr	12620	12000
HgCl, HgJ gelb	8953	9310
HgCl, HgJ grünlichgelb	8913	9160
HgAc, HgJ gelb	17834	17275
HgCl, Hg_2O	-3710	-3280
HgAc, Hg_2O	13230	13270
HgCl, Hg_2SO_4	22380	23330
HgCl, HgS	31148	33555

LOVÉN[2]) machte ähnliche Messungen an Ketten wie Ag—$AgNO_3$—KNO_3—KCl (BrJ) mit AgCl(BrJ)Ag.

A. KLEIN[3]) behandelte Pb-, Cu- und Ag-Halogenide.

Auch hier stimmt also das Gesetz von BRAUN-HELMHOLTZ-GIBBS ganz gut.[4]

In einer Kette Zinkamalgam–Zn-salzlösung–Zn liefert die Amalgamierung den Strom. Die Wärmetönung dafür fand FAVRE zu $-2{,}10$ Cal. Aus der von RICHARD und LEWIS[5]) gemessenen elektromotorischen Kraft $= -0{,}04895 + 0{,}0002\,t$ Volt berechnet sich $-2{,}23$ Cal.

Liefert in einer Oxydationskette die Oxydation von Hydrochinon zu Chinon den Strom und unterscheidet sich die Lösungswärme der beiden Stoffe nur wenig voneinander, so darf man erwarten, daß die Oxydationswärme

---

[1]) BUGARSZKY, Ztschr. f. anorg. Chem. **14**. 145. 1897.
[2]) LOVÉN, Ztschr. f. phys. Chem. **20**. 456. 1896.
[3]) A. KLEIN, Ztschr. f. phys. Chem. **36**. 361. 1901.
[4]) Siehe auch E. COHEN, Ztschr. f. phys. Chem. **60**. 706. 1907.
[5]) RICHARD und LEWIS, Ztschr. f. phys. Chem. **28**. 1. 1898.

41,82 cal (aus den Verbrennungswärmen von BERTHELOT und RECOURA, STOHMANN und LANGBEIN abgeleitet) der gleich ist, die sich aus

$$0{,}2386 \cdot \left(E - \vartheta \cdot \frac{dE}{d\vartheta}\right) J dz = 43{,}86 \text{ cal berechnet.}$$

Denn HABER und RUSS[1]) fanden $E = 0{,}7418$ Volt und $\frac{dE}{d\vartheta} = -0{,}0007$ Volt/grad.

Von besonderem Interesse sind die Verhältnisse in geschmolzenen Salzen, in festen Salzen und in den Normalelementen. In den letzteren aus praktischen, in den ersteren aus prinzipiellen Gründen.

L. POINCARÉ[2]) und später W. OSTWALD und LASH MILLER haben sich mit den geschmolzenen Salzen befaßt, aber erst R. LORENZ und seine Schüler haben durch zahlreiche sorgfältige Messungen gezeigt, daß hier ein Gebiet vorliegt, das grundsätzlich Vereinfachungen darbietet. Das ist um so beachtenswerter, als die Versuche mit geschmolzenen Salzen weit schwieriger sind, als die mit Lösungen. Denn alle Erschwerungen durch hohe Temperatur treten hier in erhöhtem Maß auf.

POINCARÉ[3]) benützt die BRAUN-HELMHOLTZsche Formel und eine von LIPPMANN gleichfalls thermodynamisch abgeleitete Gleichung

$$\frac{J}{\vartheta} \cdot \frac{dc}{dm} = K \cdot \frac{d^2 E}{d\vartheta^2}$$

worin J die Elektrizitätsmenge ist, c die spezifische Wärme des Systems, K eine Konstante. Dies LIPPMANNsche Theorem sagt aus, daß der Durchgang einer Elektrizitätsmenge J dann keine Wirkung auf die elektromotorische Kraft eines Elements ausübt, wenn diese letztere nicht von der Temperatur abhängt.

Ein Gefäß mit geschmolzenem $ZnCl_2$ enthielt die Zn-Elektrode und eine poröse Zelle mit geschmolzenem $SnCl_2$ und geschmolzenem Sn. Dies Element war sehr konstant und konnte sogar einige Zeit geschlossen gehalten werden. Die beiden Salze haben fast gleiche Schmelzpunkte und sind einander so ähnlich, daß ihre spezifischen Wärmen immerhin auch im geschmolzenen Zustand der Salze ausreichend gleich sein können. Dann wird die Substitution eines Mols des einen Metalls im Salz des anderen — das ist der stromliefernde Vorgang — die Wärmekapazität des ganzen nicht ändern. Denn geschmolzenes Sn und festes Zn gehorchen beide dem DULONG-PETITschen Gesetz, ihre Atomwärmen sind mithin auch gleich. In der Tat fanden sich folgende Zahlen, aus je 5 Messungen berechnet, für verschiedene Temperaturen an 2 Elementen des genannten Typus:

Temperatur	Element I	Element II
270°	0,354	0,356
280	0,355	0,356
290	0,355	0,355
300	0,355	0,354
310	0,354	0,356
320	0,354	0,354
330	0,355	0,354
340	0,356	0,356
350	0,354	0,355

[1]) HABER und RUSS, Ztschr. f. phys. Chem. **47.** 257. 1904.

[2]) L. POINCARÉ, Ann. de chim. et de phys. (6) **21.** 344. 1890; Ztschr. f. phys. Chem. **10.** 458. 1892

[3]) L. POINCARÉ, Compt. rend. **99.** 895. 1884.

Substitution von Ag in $ZnCl_2$ dagegen muß die spezifische Wärme ändern und wenn man bei 300° das oben beschriebene Element, nur das Zn durch Ag ersetzt, mißt, so findet man 0,35 Volt, bei 400° aber 0,39 Volt. Auch die Wärmetönung des Sn–Zn-Elements fand Poincaré in Übereinstimmung mit kalorimetrischen Messungen.

Die Messungen von W. Ostwald und Lash Miller[1]) wandten sich gegen Behauptungen von Regnauld[2]) und Gore[3]), die auf der angeblichen Proportionalität von elektromotorischer Kraft und Wärmetönung — wie sie in der Helmholtz-Thomsonschen Regel ihren Näherungsausdruck fand — fußend, beim Schmelzen einer Elektrode in einem galvanischen Element einen Sprung der elektromotorischen Kraft beobachten wollten.

Die elektromotorische Kraft an einer Elektrode kann zufolge dem II. Hauptsatz der Thermodynamik beim Schmelzen einer Elektrode keinen Sprung machen, sondern muß sich dabei stetig ändern, wie sonst. Das sieht man am besten ein, wenn man die gegenteilige Behauptung durch einen Widerspruch zum II. Hauptsatz der Thermodynamik ad absurdum führt. Wir betrachten ein Element Zn–(Zn-Salz)–Zn. Das Metall der einen Elektrode sei geschmolzen, aber genau bei der Schmelztemperatur gehalten. Sonst nämlich haben die Elektroden verschiedene Temperaturen, was wieder eine gesonderte Betrachtungsweise nötig machen würde. Wäre wirklich nach der Helmholtz-Thomsonschen Regel auch hier elektromotorische Kraft und Wärmetönung einander proportional, so müßte in einem solchen Element der Strom vom flüssigen zum festen Metall fließen. Letzteres müßte die flüssige Elektrode aufzehren und Arbeit würde währenddessen gewonnen. Führt man währenddessen dem anderen, nicht im Bad liegenden Ende des festen Metalls immer soviel Wärme zu, als man gleichzeitig als Stromarbeit gewinnt, so schmilzt das Ende des Metalls dort im selben Maß ab, wie es in der Schmelze wächst und man kann dies geschmolzene zu der abnehmenden geschmolzenen Elektrode führen und so ihre Menge auch konstant halten. Dabei wird die Temperatur des Ganzen genau die Schmelztemperatur bleiben, wenn man die Schmelzwärme auch genau die Schmelztemperatur haben läßt. Und das ist immer möglich. Man hätte also dann eine Maschine, die Wärme aus einem e i n z i g e n Wärmebad bei der Temperatur ϑ entnimmt und in Arbeit verwandelt, ohne daß i n irgendwelchen Körpern Änderungen der Temperatur oder der Dichte zurückbleiben. Das aber ist nach dem II. Hauptsatz der Thermodynamik unmöglich und deshalb kann beim Schmelzpunkt kein Metall gegen seine reine Schmelze elektromotorisch wirksam sein. Mit anderen Worten jedes Metall muß beim Schmelzpunkt, ob gar nicht, ob teilweise, ob ganz geschmolzen, in einem galvanischen Element genau gleich wirken. D. h. der Vorgang des Schmelzens kann die E.M.K. überhaupt nicht beeinflussen. Stieg vor dem Schmelzen die E.M.K. etwa, z. B. infolge der Unterschiede der spezifischen Wärmen der verschwindenden (Metall B und Metallsalz B) und der entstehenden Stoffe (Metall A und Metallsalz A), so muß dies Steigen jetzt genau vom Schmelzpunkt ab ein anderes sein, ja vielleicht ein Fallen. Denn die spezifischen Wärmen der flüssigen und der festen Form eines beliebigen Stoffes sind grundsätzlich verschieden voneinander und auch bei der Übergangstemperatur durch keine Gesetzmäßigkeit auch nur allgemein genähert einander angeglichen. Deshalb zeigt sich die E.M.K. gegen die Temperatur aufgetragen als eine Kurve, die am Schmelzpunkt eines der teilnehmenden Stoffe (allgemeiner bei jedem Umwandlungspunkt) einen Knick hat. D. h. die Kurve E.M.K.-Temperatur hat zwar stetigen Verlauf, aber bei jedem Umwandlungspunkt einer der beteiligten Phasen einen Knick.

[1]) Lash Miller, Ztschr. f. phys. Chem. **10**. 459. 1892.
[2]) Regnauld, Compt. rend. **86**. 1457. 1878
[3]) Gore, Phil. Mag. (5) **32**. 27. 1891.

Das kann man auch formal an der HELMHOLTZschen Gleichung zeigen. Darin ist das Glied $\vartheta \cdot \frac{dE}{d\vartheta} = \frac{q}{nF}$ diejenige Wärmemenge, die man einem galvanischen Element bei seiner Betätigung zuführen muß, damit seine Temperatur konstant bleibt. Die Gleichung bezieht sich auf molekulare Mengen. Deshalb wird bei Verwendung einer flüssigen Elektrode die Wärmetönung um den Betrag der molekularen Schmelzwärme m größer sein müssen. Und mithin wird der Temperaturkoeffizient der E.M.K. beim Schmelzpunkt den Unterschied aufweisen müssen:

$$\frac{dE}{d\vartheta}_{\text{fest.}} - \frac{dE}{d\vartheta}_{\text{flüss.}} = \pm m / nF \cdot \vartheta \quad .$$

Um diesen Betrag springt der Temperaturkoeffizient (nicht die E.M.K. selbst!) beim Schmelzpunkt.

Elemente mit geschmolzenen Elektrolyten wurden mit der Kompensationsmethode mittels Kapillarelektrometer gemessen bei langsam steigender und langsam fallender E.M.K. Ein kleiner Trichter nahm Metallschmelze und Thermometer auf. Die schwerer schmelzbare Platte vom anderen Metall lag möglichst nahe darüber.

Ag-AgCl-Gemisch von $KCl + ZnCl_2$ (F.P. etwa 255°) Pb ergab folgende Zahlen:

Temperatur	Volt · 10^3	Temperatur	Volt · 10^3
334	106	323	109
332	107	322	109
330,5	107	320	110
330	107	318,5	110
329	107	317,5	110
328	107	317	110
327	108	316,5	112
326	108	316	112
325	108	313	111
324	108	306	111
323,5	108	301	112

Bei 316,5 sollte bei Gültigkeit der HELMHOLTZ-THOMSONschen Regel eine dauernde Abnahme um 25 Millivolt plötzlich erfolgen. Statt dessen steigt die Spannung hier vorübergehend um 2 Millivolt; Strom vom Pb zum Ag.

Der Temperaturkoeffizient eines anderen Elements Sn– (gleiche Teile KNO_3, $NaNO_3$-$Ca(NO_3)_2$) –Ag war unter und über dem F.P. des Sn so klein, daß der Schmelzpunkt dieses Metalls (225°) am Elektrometer gar nicht zu bemerken war und die Spannung zwischen 200° und 268° konstant auf 290 Millivolt blieb.

Die Messungen von R. LORENZ sind vor allem durch die allgemeine Erfahrung gekennzeichnet, daß die Molarwärmen der beim stromliefernden Vorgang entstehenden Stoffe gleich sind denen der hierbei verschwindenden Stoffe. Dies gilt sicher über weite Temperaturgebiete dann, wenn es sich um stromliefernde Kombinationen der Form:[1])

Metall flüssig oder fest — Metallhalogenid flüssig — Halogen gasförmig handelt.

Diese Gesetzmäßigkeit erinnert an das NEUMANN-KOPPsche Gesetz für feste Stoffe. Bei diesen ist die Molarwärme gleich der Summe der Atomwärmen. Das gilt jedoch nur, wenn die Temperatur nicht zu hoch steigt und versagt vor allem meist in der Nähe der Verflüssigung.

[1]) Siehe z. B. Ztschr. f. anorg. Chem. 22. 241. 1899.



Auch für die Gase ist in der letzten Zeit ausgehend von Fragen der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit die Additivität der Atomwärmen gestreift worden. Dabei fand Trautz[1]), daß bei (mindestens nichtatomaren) Gasen etwa gleicher Gasunvollkommenheit häufig mit großer Genauigkeit Additivität besteht für die Größen $C_v - 3/2R$. Sie lassen sich als innere Molekularwärme der Gase bezeichnen, da C_v die Molarwärme bei konstantem Volum und $3/2R$ der von der Flugenergie herrührende Bestandteil derselben ist.[2])

Die Lorenzsche Gesetzmäßigkeit umfaßt zwar heute erst eine speziellere Klasse von Stoffen, aber es steht außer Zweifel, daß er hier auf einen prinzipiell einfachen Sachverhalt gestoßen ist, der nicht auf einen unbedeutenden Zahlenzufall zurückgeführt werden kann, für den man vielmehr nur noch nicht eine theoretische Veranschaulichung gefunden hat.

[Von großem Interesse sind in diesem Zusammenhang die Überlegungen, die R. Lorenz[3]) angestellt hat über die Natur der Leitfähigkeit in Schmelzen (siehe Kapitel Leitfähigkeit in Bd. III), wonach man möglicherweise neben der Hittorfschen Leitfähigkeit durch weiterwandernde Ionen noch mit einer v. Grotthusschen durch immer wieder von anderen „abgelöste“ Ionen zu rechnen hat. Das Verhältnis beider muß ungefähr gleich dem Molekularvolum sein, das nach van der Waals für Wasser berechnet, damit in der Tat zusammenstimmt.[4])]

Man gelangt von der Messung der E.M.K. auf folgendem Weg zu ihr. Differentiation der vereinigten Gleichungen des I. und II. Hauptsatzes der Thermodynamik liefert:

$$-\frac{dU}{d\vartheta} = \vartheta \cdot \frac{d^2A}{d\vartheta^2} \quad .$$

Für $\frac{d^2A}{d\vartheta^2} = 0$ muß $-\frac{dU}{d\vartheta} = 0$ werden, also U, die Wärmetönung des stromliefernden Vorganges muß konstant sein. Des ist nur möglich, falls die Molarwärmen der hylotropen Gruppen (Stoffe auf beiden Seiten der chemischen Gleichung) einander gleich sind. Das bedeutet Additivität der Atomwärmen.

Versteht man unter m jeweils das Molekulargewicht und unter c die spezifische Wärme, so gilt bei Additivität der Atomwärmen für die spezifische Wärme eines Reaktionsproduktes die Mischungsregel. Denn, wenn zufolge der Additivität:

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 = (m_1 + m_2)\, c_{1,2}$$

so läßt sich dies umformen zu

$$c_{1,2} = \frac{m_1 c_1 + m_2 c_2}{m_1 + m_2} \quad .$$

Thermisch verhält sich also eine Schmelze derartiger Halogenide, wie sie R. Lorenz untersuchte, wie ein Gemisch von Atomen. Und zwar über weite Temperaturintervalle, was besonders wichtig ist.

R. Lorenz hat selbst darauf hingewiesen, wie leicht man zu einer ähnlichen Gesetzmäßigkeit kommen kann infolge gewisser methodischer Fehler der Messungen, die sich eigenartig ausgleichen.

---

[1]) M. Trautz, Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. 1915. 2. Abh. Abt. A, ausführlich Elster-Geitel-Festschrift 1915. Bestätigungen: Ztschr. f. anorg. Chem. **93.** 177. 1915. **95.** 79. **96.** 1. **97.** 113. 127. 241. 1916; ebenda 1917. Ztschr. f. Elektrochem. 1917.

[2]) Siehe weiter unten bei den Gasketten.

[3]) R. Lorenz, Nernst-Festschrift, S. 266. Halle a. S. 1912. W. Knapp.

[4]) Vgl. auch G. N. Lewis, Ztschr. f. phys. Chem. **70.** 212. 1909.

Es kann nämlich scheinen, als ob man die E.M.K. und den Temperaturkoeffizienten dann richtig ermittelt hätte, wenn man bei Berechnung der Wärmetönung aus ihnen nach der HELMHOLTZ-BRAUNschen Formel den unabhängig kalorimetrisch gemessenen Zahlwert findet. Auf diesem Weg ist die LORENZsche Additivitätsbeziehung beobachtet worden und gestützt. Jedoch wirken die Depolarisationserscheinungen, also die Löslichkeit der Metalle in ihren Schmelzen, die Metallnebel und ihre Diffusion, Wirbelbewegungen und Wiedervereinigung alle erniedrigend auf die E.M.K., während sie den Temperaturkoeftizienten vergrößern. Somit kann beides sich so ziemlich auf einen richtigen Wert der Wärmetönung ausgleichen, wenn man es in die thermodynamische Gleichung einsetzt. Man kann daher mittels der HELMHOLTZ-BRAUNschen Gleichung die Frage nach der Additivität der Molarwärmen, wie sie LORENZ recht angenähert fand, ebensowenig quantitativ beantworten, wie man aus den Messungen an Gasreaktionen einen Beweis für oder gegen die quantitative Gültigkeit der TRAUTZschen Additivität der inneren Atomwärmen idealer Gase hat ableiten wollen. Denn die thermodynamischen Ausdrücke sind in beiden Fällen nicht empfindlich genug.

Im folgenden betrachten wir die Methoden und Ergebnisse der Messungen von R. LORENZ und seinen Schülern.

R. LORENZ und V. CZEPINSKI[1]), später R. LORENZ und O. H. WEBER[2]) maßen die E.M.K. von $Pb-PbCl_2-Cl_2$. Ein Porzellantiegel von 5 cm Weite, 25 cm Höhe, zylindrischer Form, mit rundem Boden, in Sand oder Graphit geheizt, nahm die Schmelze auf. In ihr stand ein Pt-PtRh-Thermoelement in Porzellanschutzröhren und zwei U-Röhren aus demselben Material. Ihr einer Schenkel war 30 cm, der andere nur 5 cm lang, beide rund 8 mm weit, der gekrümmte Teil aber nur gegen 4 mm weit, um Diffusion zu verringern. Die Schmelze stand im Tiegel etwa 7 cm hoch, damit über den kurzen U-Rohrenden noch ausreichend Raum war für die Stromleitung. Die Kathode wurde ganz tief eingesenkt, die Anode nur halb soweit, damit sie mit Gas gesättigt sein konnte, die erstere aber das abgeschiedene Metall berührte. Dochtkohlen von 4 mm *Dm* ohne Docht eigneten sich zu den Messungen, und wurden vorher durch Ausglühen von Wasserdampf befreit. Die Flammengase wurden sorgfältig ferngehalten, der Elektrolyt vor Beginn der Arbeit zum Sieden erhitzt und bei sinkender Temperatur gemessen.

Etwas oberhalb des Schmelzpunktes wurde aufgehört. An der Anode wurde ein schwacher Chlorstrom eingeleitet. Die Schmelze wurde elektrolysiert und die E.M.K. der Polarisation, also der entstandenen Kette gemessen. Zur Verwertung der gewonnenen Zahlen muß man annehmen, daß Konzentrationsänderungen des Elektrolyten trotz der Elektrolyse nicht eintreten. Da die Elektrolyte einheitlich sind und die elektrochemischen Vorgänge desgleichen, so ist das zulässig.

Der Temperaturkoeffizient wurde auf 2 Weisen aus den Messungen ermittelt, einmal durch geometrische Mittelnahme, dann durch ein abzählendes graphisches Verfahren. Im ersten Fall wurde E beim Schmelzpunkt mit dem E verbunden, oberhalb dem der Temperaturkoeffizient plötzlich steigt, und der Betrag dE dividiert durch das zugehörige $d\vartheta$. Im zweiten Fall wurden ebenfalls die E gegen ϑ aufgetragen und eine gerade Linie zu den Punkten so gelegt, daß letztere in gleicher Zahl abwechselnd über und unter der Linie erschienen. Daraus fand sich der genäherte Temperaturkoeffizient und aus ihm wurden die E für die benützten Temperaturpunkte bestimmt. Es mußten dann, wenn man die Temperaturkoeffizienten als richtig ansehen wollte, ebensoviele beobachtete E über, wie unter die berechneten E fallen.

[1]) V. CZEPINSKI, Ztschr. f. anorg. Chem. **19**. 208. 1898. R. LORENZ, ibid. 283. 1898.
[2]) O. H. WEBER, Ztschr. f. anorg. Chem. **21**. 305. 1899. R. LORENZ, ibid. **22**. 241. 1899.



Die folgende Tabelle enthält die Zahlenergebnisse. t ist die Celsiustemperatur, E die mittlere E.M.K., $dE/d\vartheta$ der mittlere Temperaturkoeffizient, U die nach Gibbs-Helmholtz aus

$$U = 2 \cdot 23041 \left(E - \vartheta \cdot \frac{dE}{d\vartheta}\right)$$

berechnete Änderung der Gesamtenergie, A' die von der Atmosphäre bei Vereinigung von Pb und Cl_2 (je 1 Mol) geleistete äußere Arbeit. Die Differenz $U—A'$, praktisch konstant, ist mit der thermochemisch bestimmbaren Wärmetönung vergleichbar. Wegen der Lorenzschen Additivität braucht man nur die Schmelzwärme von Pb zu addieren und die von Rydberg zu 5,806 cal bestimmte Schmelzwärme von $PbCl_2$ zu subtrahieren von der bei 18° gemessenen Wärmetönung. So wird oberhalb des Schmelzpunktes (502°)

$$U_{th} = U_{18} + S_{Pb} - S_{PbCl_2} = 78{,}155 \text{ cal.}$$

Die Tabelle zeigt, daß die Übereinstimmung ausgezeichnet ist.

Tabelle.

$Pb/PbCl_2/Cl_2$.

t	E	$-\frac{dE}{d\vartheta}$	U	A'	$U - A' = U_{el}$	U_{therm}	Differenz
956	0,2784	0,1298	—	—	—	—	—
955	0,4082	0,1231	—	—	—	—	—
953	0,6545	0,0291	—	—	—	—	—
947	0,8293	0,0183	—	—	—	—	—
942	0,9209	0,0119	—	—	—	—	—
937	0,9806	0,00246	—	—	—	—	—
927	1,0052	0,00245	—	—	—	—	—
917	1,0297	0,00114	—	—	—	—	—
890	1,0604	—	80,164	2,326	77,838		−0,317
857	1,0812		80,232	2,260	77,972		−0,183
837	1,0938	von 506° bis 890°	80,275	2,220	78,055		−0,100
817	1,1058		80,294	2,180	78,114		−0,041
767	1,1320		80,155	2,080	78,075		−0,080
747	1,1427		80,109	2,040	78,069		−0,086
727	1,1536	−0,000584	80,072	2,000	78,072	Konstant = $U_{18°} + S_{Pb} - S_{PbCl_2}$ = 82,770 + 1,161 − 5,806 = 78,155 cal.	−0,083
707	1,1641		80,017	1,960	78,057		−0,098
667	1,1890		79,809	1,880	77,929		−0,026
657	1,1878		79,763	1,860	77,903		−0,252
637	1,2008		79,823	1,820	78,003		−0,152
617	1,2173	Mittelwert des Temperaturkoeffizienten	80,048	1,780	78,268		+0,113
607	1,2233		80,054	1,760	78,294		+0,139
577	1,2398		80,008	1,700	78,308		+0,153
572	1,2428		80,012	1,690	78,322		+0,167
562	1,2488		80,017	1,670	78,347		+0,192
547	1,2557		79,933	1,640	78,293		+0,138
537	1,2612		79,915	1,620	78,295		+0,140
527	1,2668		79,906	1,600	78,306		+0,151
506	1,2818		80,030	1,558	78,472		+0,317
—	—	0,0007404	—	—	—	—	—
502	1,2847	—	85,629	1,550	84,079	83,931	+0,148

R. Lorenz und V. Czepinski und später R. Lorenz und O. H. Weber haben auch das $PbBr_2$ gemessen, aber dabei waren größere Fehler noch nicht zu vermeiden. Das Salz zersetzt sich, namentlich beim Siedepunkt (rund 920°) erheblich unter Bildung von Br_2 und PbO. Deshalb wurde die Elektrolyt-

schicht tief genommen, um das Sauerstoffpotential (O in der Elektrode und PbO in der Schmelze) ausreichend herabzudrücken. Wenn auch Schwankungen bei der Messung auftraten, so läßt sich doch noch keine Deutung geben für den Unterschied zwischen den elektrochemischen und den thermochemischen $U - A'$. Aus der Änderung der Wärmetönung beim Schmelzpunkt von $PbBr_2$ (490°) berechnet sich die molare Schmelzwärme des Salzes zu

Mittel von U_{el} unter 490°	69,568 cal
„ „ U_{el} über 490°	64,467 „
	5,101 cal.

Ehrhardt fand freilich 4,515 cal dafür. Ob die Unstimmigkeiten mit einem unscharfen Schmelzen, also Erweichen des Salzes und so mit einer Entstellung der „spezifischen" durch Schmelzwärme zu tun hat, ist unentschieden.

R. Lorenz und M. E. Fox[1]) berichteten später über die $PbCl_2$-, $PbBr_2$-, $PbCl_2$-KCl-Gemisch-, die $CdCl_2$- und $CdBr_2$-Kette. So fand sich bei $PbCl_2$ 82,4 cal elektrisch gegen 83,2 und 84,3 kalorimetrisch, 71,5 gegen 69,2 bei $PbBr_2$. Die anderen Ketten ließen sich nicht oder doch nicht quantitativ vergleichen mit der Helmholtz-Gibbsschen Formel, da die thermischen Daten unvollständig waren. Bei den Berechnungen wurde von der Lorenzschen Additivität Gebrauch gemacht.

Wichtiger sind die Messungen der AgCl-Kette, da hier die oben erwähnte gegenseitige Ausgleichung verschiedener Fehler zu erkennen ist und auch die Lorenzsche Additivität nicht mehr zutrifft. Das haben Messungen von R. Lorenz und V. Czepinski und von R. Lorenz und O. H. Weber und von R. Lorenz und R. Suchy gezeigt. Außerdem hat noch Ch. C. Garrard die Kette gemessen.

Tabelle.

$Ag/AgCl/Cl_2$.

(R. Lorenz und V. Czepinski.)

t	E Volt	e cal	$\frac{dE}{d\vartheta}$	G cal	Q cal	A	Q' cal	Diff.
460	0,9106	20,981		6,587	27,568	0,733	28,246–S	1,4
			0,000390					
480	0,9028	20.802		5,465	26,267	0,753	28,209–S	2,7
			0,000315					
500	0,8965	20,657		4.809	25,466	0,773	28,072–S	3,5
			0,000270					
520	0,8911	20,531		5,025	25,556	0,793	28,135–S	3,4
			0,000275					
540	0,8856	20,406		3,840	24,246	0,813	—	—
			0,000205					
560	0,8815	20,311		4,606	24,917	—	—	—
			0,000240					
580	0,8767	20,201		5,700	25,901	—	—	—
			0,000290					
600	0,8709	20,067		5,532	25,599	—	—	—

Anode war ein Kohlestab, Kathode ein versilberter Cu-Stab. Die Elektroden tauchten nicht tief ein, um Dendritenbildung zu verringern. Bei anderen Messungen war ein Ag-Stab Kathode. Durch die Dochtkohle wurde Cl_2 eingeleitet.

[1]) R. Lorenz und M. E. Fox, Ztschr. f. phys. Chem. **63.** 109. 121 1908.

Die Polarisationsmessungen von R. Lorenz und O. H. Weber sind dagegen nicht fehlerfrei, da das Porzellan störte. Hier wurde kein Cl_2 eingeleitet. Der Temperaturkoeffizient stieg etwas mit sinkender Temperatur. Die Änderung der freien Energie erwies sich sehr angenähert als lineare Funktion der Temperatur. Auch schienen, weil U_{el} nahe konstant war, die Atomwärmen sich ungefähr additiv zu verhalten. Die Ergebnisse enthält folgende Tabelle:

Tabelle.

$Ag/AgCl/Cl_2$.

(R. Lorenz und O. H. Weber.)

t	E	$\frac{dE}{d\vartheta}$	U	A'	$U - A' = U_{el}$	U_{therm}	S_3
		0,000					
1100	0,7706		25,09	1,373	23,72	—	—
		232					
917	0,8129		26,13	1,190	24,94	—	—
		255					
877	0,8231		26,12	1,150	24,97		
		193				29,40–S_3 cal	rund 4,4 cal
817	0,8347		26,01	1,090	24,92		
		261					
757	0,8504		26,00	1,030	24,97	—	—
		326					
690	0,8722		26,087	0,963	25,12	—	—
		350					
672	0,8785		26,12	0,945	25,175	—	—
		290					
650	0,8848		26,13	0,923	25,207	—	—

Ch. C. Garrard[1]) hat aus den Messungen der Zersetzungsspannung geschmolzener Salze für AgCl folgende Zahlen abgeleitet:

Tabelle.

$Ag/AgCl/Cl_2$.

(Ch. C. Garrard.)

t	E	$\frac{dE}{d\vartheta}$	U_{el}	U_{therm}
536	0,760	—	—	28,1
560	0,752	—	—	28,1
614	0,713	$-6{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mittel	29,8 Mittel	28,0
630	0,701	—	—	27,9

Endlich zeigen die Messungen an der Kette $Ag/AgCl$ geschmolzen $/Cl_2$, die R. Lorenz und R. Suchy[2]) angestellt haben, daß man so mit den Bestimmungen der freien Energie aus Polarisationsmessungen vollkommen in Einklang kommt. In einem Glasrohr von 13 mm Durchmesser und 25 cm Länge, das in einem Bad von LiCl-KCl-Gemisch geheizt wurde, steckten in geschmolzenem AgCl zwei 10 mm weite, unten abgeschmolzene Glasröhrchen, die 35 mm über dem unteren Ende ein 1 mm weites Loch hatten. Im einen Rohr steckte, bis gegen das untere Ende hin geschützt durch ein enges Glasröhrchen, ein Ag-Draht, im anderen eine Dochtkohle, ohne Docht, wodurch Chlor in die Schmelze eintrat. Es war elektrolytisch entwickelt und gut getrocknet.

Die Übereinstimmung verschiedener Meßreihen war sehr gut, die Abweichungen betrugen nur 0,008 Volt in maximo.

[1]) Ch. C. Garrard, Ztschr. f. Elektrochem. **6**. 214. 1899.

[2]) R. Suchy, Ztschr. f. anorg. Chem. **27**. 152. 1901.



Die Größe U_{therm} wurde in folgender Weise ermittelt. U_0 haben THOMSEN und BERTHELOT zu 29,4 cal bei 18° bestimmt. Für die spezifische Wärme des Chlors wurde STRECKERS Wert (18—350° 0,1155) als richtig angenommen, was für tiefere Temperaturen zu hoch, für höhere Temperaturen zu klein ist. Außerdem ist die Größe nicht, wie STRECKER angibt, temperaturunabhängig, nimmt vielmehr mit der Temperatur erheblich zu. Die spezifische Wärme des Ag nimmt VERRIER zu 0,0565 zwischen 0 und 260°, zu 0,0750 zwischen 260 und 660° an. Für AgCl gibt EHRHARDT von 16—100° zu 0,0911, von 100—360° zu 0,0978 an, welch letzterer Wert auch für die Temperaturen über 360° in der Rechnung als giltig angenommen wurde.

Der Temperaturkoeffizient ist nicht konstant, die LORENZsche Additivität fehlt also hier.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Messungen. S bedeutet darin die unbekannte molare Schmelzwärme von AgCl.

Tabelle.
$Ag/AgCl/Cl_2$.
(R. LORENZ und R. SUCHY.)

t	E	$\frac{dE}{d\vartheta}$	U cal	$A = R\vartheta/2$	$U - A$	U_{therm}	Differenz
480	0,902		24,00	0,75	23,25	28,14–S	–(4,90–S)
		0,0002					
490	0,900		22,98	0,76	23,22	—	—
		0,0002					
500	0,898		24,21	0,77	23,44	28,11–S	–(4,67–S)
		0,0002					
510	0,896		24,23	0,78	23,45	—	—
		0,0002					
520	0,894		24,64	0,79	23,85	—	—
		0,0002					
530	0,892		25,61	0,80	24,81	—	—
		0,0002					
540	0,890		25,61	0,81	24,80	—	—
		0,0003					
550	0,887		25,61	0,82	24,78	28,00–S	–(3,22–S)
		0,0003					
560	0,884		25,55	0,83	24,72	—	—
		0,0003					
570	0,881		25,90	0,84	25,06	—	—
		0,0002					
580	0,879		26,33	0,85	25,48	—	—
		0,0004					
590	0,875		26,69	0,86	25,83	—	—
		0,0003					
600	0,872		27,10	0,87	26,23	27,93–S	–(1,70–S)
		0,0003					
610	0,869		27,72	0,88	26,84	—	—
		0,0004					
620	0,865		28,61	0,89	27,72	—	—
		0,0004					
630	0,861		29,70	0,90	28,80	—	—
		0,0005					
640	0,856		28,70	0,91	27,79	—	—
		0,0004					
650	0,852		29,72	0,92	28,80	27,84–S	–(0,96–S)
		0,0006					
660	0,846		29,70	0,93	28,77	—	—
		0,0004					
670	0,842		—	—	—	—	—

Mittlerer Fehler ±0,001.

Die letzten Werte sind in der folgenden Tabelle in Kolumne I, unter II die von LORENZ und CZEPINSKI, unter III die nach LORENZ und WEBER sich ergebenden Zahlen, unter IV die GARRARDschen gegeben.

t	I	II	III	IV
480	0,902	0,903	0,930	—
500	0,898	0,897	0,925	—
520	0,894	0,891	0,920	—
536	—	—	—	0,760
540	0,890	0,886	0,915	—
560	0,884	0,882	0,909	0,752
580	0,879	0,878	0,904	—
600	0,872	0,871	0,898	—
614	—	—	—	0,713
620	0,865	0,865	0,893	—
630	—	—	—	0,701
640	0,856	0,860	0,888	—
660	0,842	0,854	0,882	—

Aus diesen Zahlen berechnen sich folgende Wärmetönungen:

I. Bei 650° . . . . 25,21 cal
II. Zwischen 460 und 640° . . . . 25,73 „
III. Zwischen 480 und 660° . . . . 23,24—28,8 „
IV. Zwischen 536 und 630° . . . . 29,8 „

Ohne Abzug der Schmelzwärme des AgCl findet man die kalorimetrische Zahl 28,1—27,9 cal, also mit diesen Zahlen, abgesehen von der letzten, sehr gut im Einklang. Auch die vorletzte dürfte zu hoch sein. Immerhin sieht man, daß die HELMHOLTZ-GIBBSsche Formel nicht empfindlich genug ist, um zu entscheiden, welche Messungsreihe einwandsfrei ist. Untereinander stimmen die mit verschiedenen Apparaten und Methoden erhaltenen Messungen I und II am besten überein. I ist in einem Kapselapparat vorgenommen und bezieht sich auf die synthetische Kette $Ag/AgCl/Cl_2$, so daß hier die Stromausbeute 100% betragen wird. Sie ist hier ein wichtiges Kriterium zur Bewertung der Ergebnisse.

Tabelle.

$Ag/AgBr/Br_2$.

t	E Volt	e cal	$\frac{dE}{d\theta}$	G cal	Q cal	A	Q' cal	Differenz
440	0,813	18,730		7,228	25,958	0,713	25,201	+0,044
			0,000440					
460	0,804	18,527		6,756	25,283	0,733	25,173	−0,623
			0,000400					
480	0,796	18,343		7,287	25,630	0,753	25,145	−0,857
			0,000420					
500	0,788	18,149		8,193	26,342	0,773	25,117	+0,452
			0,000460					
520	0,779	17,937		7,674	25,611	0,793	25,089	−0,271
			0,000420					
540	0,770	17,744		8,898	26,642	0,813	25,061	+0,768
			0,000475					
560	0,761	17,525		8,445	25,970	0,833	25,033	+0,104
			0,000440					
580	0,752	17,322		8,451	25,773	0,853	24,055	−0,085
			0,000430					
600	0,743	17,124		9,856	26,980	0,873	24,977	+1,130

Die Werte von IV sind niedriger und zugleich der Temperaturkoeffizient höher, ganz wie Lorenz das Zusammenvorkommen der Abweichungen beschreibt. Nimmt man Kolumne III als richtig an, so berechnet sich rund 97% Stromausbeute. Vergleich mit I führt dann zu dem Schluß, daß III zu hohe Werte enthält.

Polarisationsmessungen haben R. Lorenz und V. Czepinski auch am AgBr ausgeführt und vorstehende Zahlen gefunden.

Interessant ist auch ein Versuch bei ganz hohen Temperaturen, den R. Lorenz und O. H. Weber ausführten. Hier erhielten sie nach der Polarisationsdauer verschiedene Zahlen bei einer und derselben Temperatur. Die Bromelektrode stellt sich also in Hinsicht der Sättigung schwerer ein, als die Chlorelektrode. Außerdem kamen sehr plötzliche Änderungen des Ausschlages vor, die eine Auflösung von Glas oder Porzellan argwöhnen ließen. Die Verfasser betrachten den Versuch als zum mindesten sehr unsicher.

Tabelle.

$Ag/AgBr/Br_2$.

(R. Lorenz und O. H. Weber.)

t	E	$\frac{dE}{d\vartheta}$	U	A'	$U - A' = U_{el}$	U_{therm}
1154	0,4885	−0,0517	27,695	1,427	26,268	$26{,}3 - S_{AgBr}$
1131	0,5004	137	—	—	—	
1117	0,5196	140	—	—	—	
1103	0,5393	049	—	—	—	
1044	0,5422	070	—	—	—	
1032	0,5506	045	—	—	—	
1005	0,5628	017	27,691	1,278	26,413	
989	0,5656	052	—	—	—	
958	0,5817	051	—	—	—	
935	0,5935	053	—	—	—	
920	0,6015	064	27,603	1,193	26,410	
898	0,6156	067	—	—	—	
874	0,6317	042	—	—	—	
852	0,6410	032	—	—	—	
817	0,6522	062	27,585	0,090	26,495	
782	0,6740	069	—	—	—	
752	0,6947	032	—	—	—	
726	0,7031	047	—	—	—	
702	0,7144		27,693	0,975	26,72	

Mittel $\frac{E_{1154} - E_{702}}{452} = 0{,}00050$

Beim AgJ, das gleichfalls R. LORENZ mit V. CZEPINSKI untersuchte, ist dE/dt zwar auch klein, aber nicht konstant, so daß auch hier die Additivität nicht besteht. Die Ergebnisse der Polarisationsmessungen zeigt

Tabelle.

$Ag/AgJ/J_2$.

(R. LORENZ und V. CZEPINSKI.)

t	E Volt	E cal	$\frac{dE}{d\vartheta}$	G cal	Q cal	A	Q' cal	Differenz
320	0,6189	14,260		6,148	20,408	0,593	17,954	+1,8
			0,000450					
350	0,6054	13,949		6,603	20,552	0,623	17,919	+2,0
			0,000460					
380	0,5916	13,631		6,605	20,236	0,653	17,884	+1,7
			0,000439					
410	0,5785	13,329		5,193	18,522	0,683	17,849	+0,0
			0,000330					
430	0,5719	12,177		4,584	17,761	0,703	17,830	−0,8
			0,000283					
460	0,5634	12,981		5,067	18,048	0,733	17,791	−0,5
			0,000300					
500	0,5514	12,705		4,849	17,558	0,773	17,744	−0,9
			0,000260					
530	0,5436	12,525		4,256	16,781	0,803	17,709	−1,7
			0,000230					
550	0,5390	12,419		4,741	17,160	0,823	17,686	−1,3
			0,000250					
580	0,5315	12,246		3,341	15,587	0,853	17,651	−2,9

Ob beim AgJ und diesen hohen Temperaturen noch dieselbe Einheitlichkeit der elektrochemischen Vorgänge vorliegt, wie etwa bei $AgCl$, mag man billig bezweifeln und schon bei $AgBr$ besteht, wie bei $PbBr_2$ eine solche Unsicherheit.

Ausgezeichnet definiert sind dagegen die Messungen am $ZnCl_2$, auf die näher eingegangen werden soll. Versuche von R. LORENZ und V. CZEPINSKI und von CH. C. GARRARD sind voraussichtlich durch Depolarisation entstellt gewesen. R. LORENZ und R. SUCHY aber haben wohl einwandfreie Messungen gemacht mit der Polarisationsmethode. Das Salz wurde im V-Rohr eingeschmolzen, bis zum Verschwinden der Wasserstoffentwicklung mit nicht eingekapselter Kathode elektrolysiert, dann mit gekapselter Kohlekathode und Kohleanode (0,6 mm Durchmesser). Es kamen hier gar keine Störungen vor. Verschiedene Meßreihen stimmten sehr gut zueinander. Der Temperaturkoeffizient zwischen 430 und 660° war gut konstant = − 0,000751.

Die E.M.K. der Polarisation von geschmolzenem $ZnCl_2$ ist daher:

$$E = 1{,}662 - 0{,}000751\,(t - 430)\,.$$

Die Wärmetönung wird infolgedessen:

$$Q = 2{,}23041\,(1{,}662 + (273 + 430)\,0{,}000751) = 100{,}93 \text{ cal konstant.}$$

Subtraktion des Betrages RT liefert U_{el}, das mit U_{therm} zu vergleichen ist.

Thomsen hat die letztere Größe zu 97,2 cal bei 18⁰ bestimmt. In der folgenden Tabelle bedeutet S die molare Schmelzwärme von $ZnCl_2$, die unbekannt ist.

Tabelle.

$Zn/ZnCl_2/Cl_2$.

(R. Lorenz und R. Suchy.)

t	E beobachtet	E berechnet	Differenz
430	1,661	1,662	+0,001
440	1,652	1,655	+0,003
450	1,643	1,647	+0,004
460	1,633	1,640	+0,007
470	1,628	1,632	+0,004
480	1,622	1,625	+0,003
490	1 617	1,617	0,000
500	1,611	1,610	−0,001
510	1,603	1,602	−0,001
520	1,596	1,595	−0,001
530	1,588	1,587	−0,001
540	1,583	1,580	−0,003
550	1,576	1,572	−0,004
560	1,570	1,565	−0,005
570	1,561	1,557	−0,004
580	1,552	1,550	−0,002
590	1,544	1,542	−0,002
600	1,535	1,535	±0,000
610	1,528	1,527	−0,001
620	1,521	1,520	−0,001
630	1,513	1,512	−0,001
640	1,504	1,505	+0,001
650	1,494	1,497	+0,003
660	1,483	1,490	+0,007

Mittlerer Fehler ±0,0065.

Tabelle.

t	U	A	$U - A = U_{el}$	U_{therm}	$U_{2\,therm}$
450	100,93	1,45	99,48	97,59−S	—
500		1,55	99,38	97,46−S	—
550		1,65	99,28	97,39−S	—
600		1,75	99,18	97,27−S	99,03−S
650		1,85	99,08	97,16−S	—

Die Übereinstimmung mit den thermochemischen Angaben ist vorzüglich.

Merkwürdig sind schließlich die Messungen an $CdCl_2$ und $CdBr_2$, von denen jedoch die Verfasser R. Lorenz und O. H. Weber sagen, daß sie auf Genauigkeit keinen Anspruch erheben können. Bei ihnen ist nämlich die Helmholtz-Gibbssche Formel zum ersten Mal auf gasförmige Metallelektroden angewendet worden.

Bei $CdCl_2$ werden die Messungen offenbar oberhalb 900⁰ undefiniert, so daß man hier ein Stimmen der Helmholtz-Gibbsschen Formel nicht mehr erwarten darf. Es wurden folgende Zahlen erhalten.

Tabelle.

$Cd/CdCl_2/Cl_2$.

(R. LORENZ und O. H. WEBER.)

t	E	$-\frac{dE}{d\vartheta}$	U	A'	$U - A' = U_{el}$	U_{therm}
964	0,3479		—	—	—	—
		0,0600				
960	0,5881		—	—	—	—
		0,0604				
957	0,7694		—	—	—	—
		0,01661				
950	0,8851		—	—	—	—
		0,00688				
945	0,9186		—	—	—	—
		0,00591				
935	0,9776		—	—	—	—
		0,00392				
920	1,0365		—	—	—	—
		0,00252				
911	1,0592		—	—	—	—
		0,00217				
908	1,0657		167,21	>3,54	<163,67	—
		0,00208				
890	1,1031		—	—	—	—
		0,00187				
880	1,1218		151,05	>3,46	<147,59	—
		0,00177				
870	1,1395		—	—	—	—
		0,001577				
850	1,1710		135,57	>3,36	<132,2	—
		0,00144				
830	1,1998		128,5	>3,3	<125,2	—
		0,00123				
820	1,2121		117,8	3,28	114,2	—
		0,00106				
790	1,2439		109,25	3,2	107,05	—
		0,00114				
780	1,2553		113,162	3,159	110,0	—
778	1,2575		86,040	2,102	83,938	
770	1,2656		86,225	2,088	84,137	
760	1,2720		86,225	2,066	84,159	
750	1,2798		86,316	2,046	84,270	
740	1,2865		86,358	2,026	84,332	
730	1,2932	Mittelwert $\frac{dE}{d\vartheta}$ – 0,000580	86,400	2,006	84,394	
718	1,2978		86,288	1,982	84,306	
708	1,3024		86,239	1,962	84,277	
690	1,3088		86,048	1,926	84,122	94,73–S_3
680	1,3146		86,048	1,906	84,142	
660	1,3254		86,013	1,866	84,147	

Fortsetzung.

t	E	$-\frac{dE}{d\vartheta}$	U	A'	$U - A' = U_{el}$	U_{therm}
650	1,3314		86,021	1,846	84,175	
640	1,3377		86,044	1,826	84,218	
626	1,3457		86,040	1,798	84,242	
618	1,3529		86,059	1,782	84,377	
603	1 3593		86 054	1,752	84,302	
600	1,3613		86,062	1,746	84,316	
590	1,3680		86,104	1,726	84,378	

Beim $CdBr_2$ war der Temperaturkoeffizient wieder gut konstant. Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Zahlen.

Tabelle.

$Cd/CdBr_2/Br_2$.

(R. Lorenz und O. H. Weber.)

t	E	$-\frac{dE}{d\vartheta}$	U	A'	$U - A' = U_{el}$	U_{therm}
720	1,0799		72,003	1,986	70,017	
700	1,0885		71,952	1,946	70,006	
680	1,0985		71,963	1,906	70,057	
670	1,1034	konstant	71,966	1,886	70,080	$75{,}2 - S_{CdBr_2}$
660	1,1086	0,000486	71,980	1,866	70,114	
640	1,1177		71,952	1,826	70,126	
620	1,1272		71,944	1,786	70,158	
610	1,1319		71,933	1,766	70,167	

Aus beiden Messungsreihen findet man nicht unwahrscheinliche latente Wärmen. Bei $CdCl_2$ folgt für die Verdampfungswärme rund 26 cal pro Mol, während man aus der Troutonschen Regel rund 22,5 cal, aus der Clausiusschen Formel zufolge Messungen von Barus und Sutherlands Berechnung 28 bis 29,6 cal findet. Die Schmelzwärme des $CdBr_2$ ergibt sich aus den elektrischen Messungen zu 5,0—5,2 cal, also gleichfalls recht einleuchtend.

Damit sind die wichtigsten Untersuchungen über geschmolzene Salze besprochen.

Ketten mit Schwefelmetallen hat Zuppinger[1]) gemessen.

Ketten mit festem Elektrolyten hat Katayama[2]), Lorenz und Katayama[3]) und Haber[4]) bearbeitet.

R. Lorenz und Katayama wenden die auf konstanten Druck angeschriebene Helmholtz-Gibbssche Formel an auf Messungen an Ketten mit AgCl, AgBr, $PbBr_2$ und $PbCl_2$.

---

[1]) R. Zuppinger, Inaug.-Diss. Straßburg i. E. 1900.
[2]) Katayama, Ztschr. f. phys. Chem. 61. 566. 1908.
[3]) Lorenz und Katayama, Ztschr. f. phys. Chem. 62. 119. 1908.
[4]) Haber, Ann. d. Phys. (4) 26. 927. 1908.

Für die AgCl-Kette fand sich:

$$E = 1{,}306 - 0{,}0006 \cdot \vartheta \text{ (zwischen 15 und 159}^0\text{)}.$$

Daraus findet man $Q_p = 30{,}1$ cal gegen 29,0 (Berthelot) und 29,4 (Thomsen). Diese E.M.K. wird mit der nach Bodländer aus der Löslichkeit nach:

$$E = e_a + e_k - \frac{8 \cdot 315\,(273 + 26)}{96540} \cdot 2{,}303 \cdot \log p^{\frac{1}{n_a} + \frac{1}{n_k}}$$

(e_a und e_k die elektrolytischen Potentiale von Anion und Kation. n_a und n_k ihre Wertigkeit, p die Löslichkeit) berechneten verglichen und da $E = 1{,}127$, $e_a = +1{,}366$, $e_k = -0{,}771$, $n_a = n_k = 1$ gesetzt wird, so findet sich:

$$p = 3{,}15 \cdot 10^{-5},$$

während Thiel[1]) $p = 1{,}41 \cdot 10^{-5}$ gefunden hatte.

Für die $PbCl_2$-Kette ergab sich $E = 1{,}797 - 0{,}00065 \cdot \vartheta$, woraus $Q_p = 82{,}6$ cal (zwischen 60 und 155⁰), was mit 82,8 (Thomsen) und 83,9 (Berthelot) gut übereinstimmt. Lichty[2]) fand bei 25⁰ die Löslichkeit zu 0,0388 molar, die Bodländersche Beziehung liefert 0,0485.

$PbBr_2$ weckte $1{,}554 - 0{,}00065 \cdot \vartheta$ Volt, woraus $Q_p = 71{,}6$ cal, was mit dem aus Messungen von Thomsen und Angaben von Andrews, Strecker und Regnault berechneten 71,85 gut zusammentrifft. Die Löslichkeit war hier etwas umständlicher zu berechnen, fand sich aber mit 0,023 molar in gutem Einklang mit Lichtys Zahl 0,0265 molar.

Endlich waren die Daniell-Ketten

$Pb/PbCl_2/AgCl/Ag$ zwischen 23 und 151⁰ und
$Pb/PbBr_2/AgBr/Ag$ „ 20 und 145⁰

gemessen worden und hatten folgende Werte ergeben:

E	Q ber.	Q cal. Thomsen	Berthelot
$0{,}480 + 0{,}0001\,(60 - t)$	11,8	12,0	13,0
$0{,}342 + 0{,}00025\,(20 - t)$	9,6	9,5	8,8

Bei diesen Rechnungen waren immer die Volumarbeiten zu vernachlässigen. Haber (a. a. O.) bespricht in seiner ausführlichen Arbeit, soweit sie hier wiederzugeben ist, zuerst Daniell-Ketten fester Stoffe und weist auf Bodländers[3]) Regel hin, wonach beim Umsatz fester Stoffe mit festen zu festen Arbeit und Gesamtenergie identisch seien und daß diese Regel bei Negbaurs Messungen nur deshalb versagt habe, weil dieser falsche Wärmetönungen benützte. Dann wird der Schluß aus dem Nernstschen Wärmesatz besprochen, wonach das erste und dritte Glied des Temperaturkoeffizienten der E.M.K. (bei Entwicklung in eine Reihe nach ganzen steigenden Potenzen von ϑ) streng verschwinden und nur das zweite und höhere übrigbleiben kann. Es versteht sich, daß die Lorenz-Katayamaschen Formeln sich auch so umschreiben lassen. Übrigens widerspricht die Gültigkeit des Koppschen Gesetzes, wenn sie besteht, nicht einem identischen Nullwerden der sämtlichen spezifischen Wärmen der beteiligten Stoffe. Gasketten mit festen Elektrolyten siehe

---

[1]) Thiel, Ztschr. f. phys. Chem. **24.** 57. 1900.
[2]) Lichty, Amer. chem. Journ. **25.** 469. 1903.
[3]) Bodländer, Ztschr. f. phys. Chem. **27.** 55. 1898.

weiter unten. Der größte Teil der Arbeit[1]) behandelt die E.M.K. an der Berührungsstelle fester Elektrolyte und fester Salze mit ihren gesättigten Lösungen. Sie enthält eine große Zahl interessanter Schlüsse, von denen nur die folgenden hervorgehoben seien. Schaltet man zwischen eine Metallelektrode und eine gesättigte Lösung eines Salzes des Metalls eine Schicht des festen leitenden Salzes, so wird die erste Potentialdifferenz in zwei gespalten, deren eine zwischen Metall und festem Salz, isotherm konstant, deren andere isotherm veränderlich ist. Die Wärmetönung einer festen Reaktion ergibt sich an Hand der BODLÄNDERschen Beziehung im Einklang mit NERNSTS Theorem (siehe weiter unten) gleich dem Unterschied der Lösungswärmen der festen Reaktionsteilnehmer, was auch an Hand der Literatur bestätigt wird. Die weiteren Überlegungen setzen den Begriff der elektrolytischen Lösungstension voraus und gehören daher in die späteren Abschnitte, da sie nicht mehr rein thermodynamisch sind.

Über andere Bestimmungen der freien Energie siehe M. DEKAY THOMPSON und M. W. SAGE.[2]) Über die ausgezeichneten Arbeiten von BRÖNSTED siehe am Schluß des Kapitels über E.M.K.

Wir wenden uns zur Anwendung der HELMHOLTZ-GIBBSschen Formel auf die Normalelemente. Sie lieferte gute Beispiele für die Berechnung der chemischen Gesamtenergie und der freien Energie galvanischer Elemente. Wir folgen dabei im wesentlichen den Darlegungen von W. JAEGER und von E. COHEN, die sich auf diesem Gebiet große Verdienste erworben haben.

Zuerst sollen die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten untersucht werden, die hier herrschen und in der Hauptsache durch die Lehre von den heterogenen Gleichgewichten, die Thermochemie und Thermodynamik bestimmt sind. Daran schließen sich dann die zahlenmäßigen Berechnungen an heute üblichen Normalelementen. Die letzteren enthalten häufig gesättigte Salzlösungen. Deshalb ist mit den Lösungswärmen zu beginnen.

Enthält die gesättigte Lösung im Element, die den Elektrolyten darstellt, gleichzeitig Bodenkörper und zwar lösungsmittelfreien, also im allgemeinen Anhydrid des gelösten Salzes, so wird bei Stromdurchgang, einerlei, ob Salz dabei neugebildet oder verbraucht wird, keine Änderung in der Konzentration der Lösung eintreten können. Denn bei Normalelementen läßt man nur sehr kleine Elektrizitätsmengen hindurchgehen und falls dabei Salz erzeugt wird, so scheidet es sich auf dem Bodenkörper, der impfend wirkt, ab in chemisch gleicher Beschaffenheit. Und falls Salz verbraucht wird, so löst sich eine entsprechende Menge Bodenkörper auf und hält so die Lösung selbsttätig gesättigt. In die Wärmetönung des stromliefernden Vorganges geht dann also von dieser Reaktion her keine Lösungswärme ein.

Anders, wenn ein Bodenkörper fehlt, obwohl die Lösung eben an ihm, z. B. an Anhydrid gesättigt ist. Dann geht in die Wärmetönung eine Lösungswärme L_d ein, die der Auflösung von 1 Mol Salz in einer unendlich großen Menge gesättigter Lösung entspricht, also eine differentielle Lösungswärme. Sie bedingt dann eine Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten der E.M.K. gegenüber dem sonst gleichen Element mit Bodenkörper. Letzteres hat sogar gleiche E.M.K. mit ersterem.

Man hat allgemein die Wärmetönung anzusehen als:

$$Q = (B_e + L_e) - (B_a + L_a) \quad ,$$

worin die B die Bildungswärmen, die L die Lösungswärmen, e der Index für

---

[1]) Gemeinsam mit R. BEUTNER, Diss. Karlsruhe 1908.

[2]) M. DEKAY THOMPSON und M. W. SAGE, $NiCl_2$ und Hydrate. Journ. Amer. Chem. Soc. 30. 714. 1908.

Endprodukte und a der für Ausgangsstoffe ist. L ist bei Anwesenheit anhydrischen Bodenkörpers Null.

Verwickelter liegen die Verhältnisse bei Hydraten als Bodenkörpern. Die hier bestehenden Beziehungen hat E. COHEN abgeleitet für das CLARKsche Zinksulfat- und das WESTONsche Cadmiumelement.[1])

Entsteht durch den Strom in einem Element, das das Heptahydrat $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ als Bodenkörper enthält, 1 Mol Anhydrid, so scheidet sich dieses infolge der Impfwirkung des Hydrats auch als Heptahydrat aus und nimmt daher 7 Mol Wasser aus der Lösung. Sie wird dadurch übersättigt und muß infolgedessen noch mehr Heptahydrat ausscheiden. Enthält die gesättigte Lösung auf 1 Mol Anhydrid m Mol Wasser (bzw. auf 1 Mol Heptahydrat $m - 7$ Mol), so wurde infolgedessen $7/m - 7$ Molen weiteren Heptahydrats das Lösungswasser (7 Mol) entzogen. Daher müssen sich $1 + \frac{7}{m-7} = m/m - 7$ Mole Heptahydrat ausscheiden. Gleichzeitig verschwinden natürlich $7/m - 7$ Mole Lösung (Anhydrid $+ m$ Mol Wasser). Umkehrung des Stromes kehrt den Vorgang um, der sich schreiben läßt:

$$ZnSO_4 + \frac{7}{m-7}(ZnSO_4 \cdot m H_2O) = \frac{m}{m-7}(ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O) \quad .$$

COHEN berechnet die Wärmetönung dafür, indem er diese einzelnen Komponenten sich jeweils in so viel Wasser aufgelöst denkt, daß eine Lösung mit einem und demselben m, also von bestimmter Konzentration entsteht und dann diese Einzelwärmetönungen addiert.

Man kann auch mit JAEGER den Vorgang so auffassen, als ob $m/m - 7$ Mol $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ aus Anhydrid und Wasser gebildet würden und daß von diesem Hydrat $7/m - 7$ Mol aus der Lösung sich abscheiden. Dann bekommt man die Gesamtlösungswärme als Differenz einer Hydratisierungswärme und einer differentiellen Lösungswärme. Die letztere, pro Mol mit l bezeichnet und auf die Auflösung von Anhydrid berechnet (sie kann sich dabei auf die Auflösung beliebigen Hydrats beziehen) kann natürlich nur mittelbar bestimmt werden. Denn sie setzt Auflösung in einer unendlich großen Menge gesättigter Lösung voraus. Ihre Beziehung zu der meßbaren Lösungswärme von a Mol Salz-Anhydrid in b Mol Wasser, die L' heißen mag, ergibt sich aus der definitionsgemäßen Gleichung:

$$l = \frac{\partial L'}{\partial a}$$

worin die Vermehrung des Salzgehaltes um die unendlich kleine Größe ∂a vorkommt. L' läßt sich, da b/a unserer Größe m entspricht, auch schreiben:

$$L' = a \cdot f(m) \,,$$

so daß

$$\frac{\partial L'}{\partial a} = \frac{L'}{a} - m \cdot \frac{\partial (L'/a)}{\partial m} \quad .$$

---

[1]) E. COHEN, Zur Thermodynamik der Normalelemente (1. und 2. Mitt.). Ztschr. f. phys. Chem. **33**. 57. 1900; **34**. 62. 612. 1900; Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 720. 1909; **60**. 706. 1907; **65**. 359. 1909; **72**. 38. 1884; **75**. 437. 1910; **76**. 75. 1911.

Siehe auch: H. v. STEINWEHR, Ztschr. f. phys. Chem. **88**. 229. 1914. — POLLITZER siehe NERNSTS Theorem. S. 218ff. — P. J. H. VAN GINNEKEN und H. R. KRUYT, Ztschr. f. phys. Chem. **77**. 744. 1911. — P. J. H. VAN GINNEKEN, ebenda **75**. 687. 1910. — G. A. HULETT, ebenda **77**. 411. 1911.

Die Größe L'/a hat aber die Bedeutung der molaren Lösungswärme des Anhydrids in m Mol Wasser. Ist sie mit L bezeichnet, so wird:

$$l = L - \frac{m\,\partial L}{\partial m}$$

und

$$L = m \cdot \int_m^\infty \frac{l}{m^2}\,d\,m$$

L heißt auch die Integrallösungswärme für das Konzentrationsverhältnis m.

Auflösung der Gleichung für l nach L zeigt, daß L gleich ist der Summe der Differentiallösungswärmen derselben Mengen Salz und Wasser. Stets ist also l kleiner, als L. Für $m = 0$ sind beide Null, für $m = \infty$ werden beide gleich. Differentiation nach m liefert die Beziehung

$$\frac{\partial l}{\partial m} = -m \cdot \frac{\partial^2 L}{\partial m^2} \quad .$$

Damit ist die Größe l experimentell zugänglich und man erhält für das Heptahydrat nach der JAEGERschen Auffassung des Vorganges den Ansatz:

$$L_e = \frac{m}{m-7} \cdot H - \frac{7}{m-7} \cdot l$$

und allgemein für ein Hydrat mit w Mol Wasser auf 1 Mol Anhydrid:

$$L_e = \frac{m}{m-w} \cdot H - \frac{w}{m-w} \cdot l \quad .$$

Darin ist H die Hydratisierungswärme.

Zusammenhang der E.M.K. mit den Lösungswärmen. Er wird anschaulich, wenn man 2 Elemente gegeneinander geschaltet sich denkt, die sich nur durch die Konzentration des Ions der Lösungselektrode unterscheiden, jedoch gleiche Depolarisatorlösungen enthalten. Dann wird L_a in beiden gleich und nur L_e bleibt übrig. Diese Größe sei für die verdünntere Lösung durch L_v, für die stärkere mit L_c bezeichnet. Dann folgt aus der HELMHOLTZ-GIBBSschen Formel für 2 wertige Ionen:

$$L_c - L_v = 46\,000\left(\left(E_c - \vartheta\left(\frac{d\,E}{d\,\vartheta}\right)_c\right) - \left(E_v - \vartheta\left(\frac{d\,E}{d\,\vartheta}\right)_v\right)\right) \quad .$$

Kennt man die Temperaturkoeffizienten der E und die beiden Lösungswärmen, so kann man daraus die Differenz der E berechnen.

Vereinigt man mit der Gleichung die Identität:

$$\left(E - \vartheta\left(\frac{d\,E}{d\,\vartheta}\right)\right) = -\vartheta^2 \frac{d}{d\,\vartheta}\left(\frac{E}{\vartheta}\right) \quad ,$$

so wird die Differenz der E für eine Temperatur berechenbar, sobald man sie für eine andere kennt, wenn man nur außerdem die Differenz der beiden Lösungswärmen zwischen den Temperaturen als Funktion der Temperatur kennt. Denn es ist dann:

$$(E_v - E_c)_\vartheta = \frac{\vartheta}{\vartheta_1} \cdot (E_v - E_c)_{\vartheta_1} + \vartheta \cdot \int_{\vartheta_1}^{\vartheta} \frac{L_c - L_v}{46\,000\,\vartheta^2} \cdot d\,\vartheta \quad .$$

Differentiation liefert die gleichfalls nützliche Gleichung:

$$\frac{d(L_c - L_v)}{d\vartheta} = 46000 \cdot \vartheta \left(\left(\frac{d^2 E}{d\vartheta^2} \right)_v - \left(\frac{d^2 E}{d\vartheta^2} \right)_c \right)$$

worin wir 46000 künftig durch C abkürzen.

Enthält ein Element eine ungesättigte Lösung als Elektrolyt, so ist seine Konzentration temperaturunabhängig und die Lösungswärme bezieht sich dann stets auf dieselbe Konzentration. Trotzdem kann sie noch von der Temperatur abhängen, falls nämlich die spezifischen Wärmen der gemischten und der ungemischten Stoffe keine konstante Differenz haben.

Für temperaturunabhängige Bildungs- und Lösungswärmen ergibt sich die Gleichung:

$$\frac{dQ}{d\vartheta} = -C\vartheta \cdot \frac{d^2 E}{d\vartheta^2} = 0 \quad \text{oder} \quad dE / d\vartheta \text{ const.} \quad ,$$

d. h. die E.M.K. wird linear von der Temperatur abhängen.

In kleinen Temperaturintervallen kann man L im allgemeinen konstant ansehen und findet aus der obenstehenden Gleichung:

$$(E_v - E_c)_\vartheta = \frac{\vartheta}{\vartheta_1}(E_v - E_c)_{\vartheta_1} + \frac{L_c - L_v}{C} \cdot \frac{\vartheta - \vartheta_1}{\vartheta_1} \quad .$$

Ist nun $L_c - L_v$ konstant, so muß $\partial^2 E / \partial \vartheta^2$ für die beiden Lösungen denselben Wert haben. Stellt man also E in Potenzreihen nach ϑ dar, so sind hier die Koeffizienten der Reihen vom quadratischen Glied aufwärts für alle Konzentrationen gleich.

Vergleicht man jetzt ein Element mit Bodenkörper mit einem ohne solchen, so ist darin L_v eine Differentiallösungswärme. Sie mag daher als l_v bezeichnet sein. L_c ist im Fall eines Anhydrids Null, im Fall eines Hydrats ist

$$L_c = \frac{m}{m - w} \cdot H - \frac{w}{m - w} \cdot l_c \quad .$$

Die Größe $L_c - L_v$ in unserer bisherigen Gleichung wird also für eine gesättigte Lösung mit Anhydrid als Bodenkörper:

$$L_c - L_v = -l_v$$

und für ein Hydrat mit w Molen Wasser auf 1 Mol Anhydrid im Salz

$$L_c - L_v = \left(\frac{m}{m - w} \cdot H \right) - \left(\frac{w}{m - w} l_c \right) - l_v = \frac{w}{m - w} \cdot (H - l_c) + (H - l_v) \quad .$$

Die negativ genommenen Werte der beiden letzten Klammergrößen sind, wie leicht einzusehen, die Differentiallösungswärmen des Hydrats für die betreffenden Konzentrationen. Nennt man diese Größen h, so kann man schreiben:

$$L_c - L_v = -\frac{w}{m - w} h_c - h_v \quad .$$

Ist die Spannung für ein Element ohne Bodenkörper lineare Funktion der Temperatur, so ist sie für dasselbe mit Anhydrid als Bodenkörper gleichfalls linear. Ist der Bodenkörper jedoch ein Hydrat und ändert sich die Konzentration der Lösung mit der Temperatur, so ist die Kurve der E.M.K. gekrümmt.

Enthalten beide Elemente gesättigte Lösung, das eine aber außerdem noch Bodenkörper, so müssen sie thermodynamisch im Gleichgewicht miteinander sein können, wenn man sie verbindet. Deshalb muß laut dem II. Hauptsatz der Thermodynamik die E.M.K. beider Elemente genau gleich sein. Die Verschiedenheit der Größen L_v und L_c zeigt aber zugleich, daß die chemische Gesamtenergie der beiden verschieden sein muß. Das kann formal nach der HELMHOLTZ-GIBBSschen Gleichung nur dann der Fall sein, wenn die Temperaturkoeffizienten der E.M.K. in beiden Fällen verschieden sind. Man kann aber auch ohne diese Gleichung und ohne auf die L zu sehen, unmittelbar einsehen, daß die Temperaturkoeffizienten verschieden sein müssen. Denn die Löslichkeit ist immer, wenn auch bald mehr, bald weniger, temperaturabhängig. Deshalb muß die Konzentration der Lösung mit Bodenkörper unbedingt sich ändern mit der Temperatur. Und da zwischen dieser Änderung und der des Unterschiedes der spezifischen Wärmen, die die Bildungswärme in ihrem Temperaturgang beeinflussen, keine allgemeine Beziehung besteht, so wird der Temperaturkoeffizient des Elements ohne Bodenkörper und dessen mit Bodenkörper miteinander im allgemeinen nichts zu tun haben. Deshalb werden sich die Kurven für E bei dem eben von uns betrachteten Punkt keineswegs berühren, sondern schneiden. Es ist eine Erfahrungstatsache unabhängig davon, daß der Temperaturkoeffizient bei Gegenwart des Bodenkörpers größer zu sein pflegt. So kann man von hier aus zu der Einsicht kommen, daß die Gesamtenergie der beiden Elemente sich unterscheiden muß zufolge der HELMHOLTZ-GIBBSschen Formel. Das ist also der umgekehrte Weg.

W. JAEGER[1]) hat hier noch einige interessante Folgerungen gezogen. Steigt die Löslichkeit mit ϑ und sei ϑ_0 die Sättigungstemperatur, wo also die Kurven für die E.M.K. einander schneiden, so bekommt man hier dieselben Differentiallösungswärmen, also $l_c = l_v$ und $h_c = h_v$. Ferner wird $E_c = E_v$ und somit für ein Anhydrid als Bodenkörper:

$$-\frac{l_c}{C} = \vartheta_0\left(\left(\frac{dE}{d\vartheta}\right)_v - \left(\frac{dE}{d\vartheta}\right)_c\right)$$

und für ein Hydrat:

$$-\frac{m}{m-w}\left(\frac{l_c - H}{C}\right) = -\frac{m}{m-w}\cdot\frac{h_c}{C} = \vartheta_0\left(\left(\frac{dE}{d\vartheta}\right)_v - \left(\frac{dE}{d\vartheta}\right)_c\right).$$

Da der von uns betrachtete Stoff eine mit der Temperatur steigende Löslichkeit hat, so muß die Differentiallösungswärme des Salzes negativ sein, also h_c im zweiten, l_c im ersten Beispiel. Dann aber folgt, daß der Temperaturkoeffizient für E_c kleiner sein muß, als für E_v. Das steht im Einklang mit unseren ohne Formeln abgeleiteten Erwartungen. Denn daselbst wurde gefunden, daß im Fall der mit der Temperatur steigenden Löslichkeit E_c steiler liegen muß gegen die Temperaturachse. Denn jetzt fallen beide E mit steigender Temperatur. Die Verhältnisse kehren sich natürlich um, wenn die Löslichkeit fällt mit steigender Temperatur.

Die letzten beiden Gleichungen erlauben, die Differentiallösungswärmen bei ϑ_0 zu berechnen, wenn man die Kurven für E_v und E_c bei ϑ_0 bestimmt hat. Die Konzentration des Elektrolyten ohne Bodenkörper liefert gleichzeitig die Sättigungskonzentration bei ϑ_0. So kann man durch Messungen an verschiedenen konzentrierten Lösungen die Lösungswärmen und Löslichkeiten für verschiedene Temperaturen bestimmen. Läuft E_v genau geradlinig mit der Tempe-

---

[1]) W. JAEGER, Beitrag zur Thermochemie der Normalelemente mit verdünnter Lösung. Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 3. 48. 1901.

ratur, so kann man damit die Temperaturkoeffizienten von Elementen ohne Bodenkörper mit Elektrolyten anderer Konzentration ableiten. Man braucht dazu nur zu kennen: die für ϑ_0 berechnete Lösungswärme und die Kurve für E_c. Dann liefern unsere Ausgangsgleichungen die Lösungswärmen h_c und daraus bekommt man mit den letztabgeleiteten die genannten Temperaturkoeffizienten. Man muß dabei die Löslichkeitskurve des Hydrats mit w Molen Hydratwasser kennen.

Im folgenden wenden wir diese Erfahrungen an, zuerst auf das Clark-Element, dann aufs Weston-Element.[1] Andere Untersuchungen.[2]

Das Clark-Element mit gesättigter Lösung ist zusammengesetzt nach dem Schema:

$$\underset{\text{fest}}{Zn/ZnSO_4\cdot 7\,H_2O}/\underset{\text{Lösung}}{H_2O + m\,ZnSO_4 + n\,Hg_2SO_4}/\underset{\text{fest}}{Hg_2SO_4/Hg}$$

und liefert bei Entladung entsprechend dem Vorgang:

$$Zn + Hg_2SO_4 = ZnSO_4 + 2\,Hg$$

Arbeit, wobei $2\,F$ durchgehen. Man muß zur Berechnung der chemischen Energie die Bildungswärme der beiden Salze kennen und die Lösungswärme des Hydrats. Die des Hg_2SO_4-Anhydrids fällt wegen der Sättigung damit fort.

Die E.M.K. haben W. Jaeger und K. Kahle[3] in der P.T.R. zu ganz ähnlichen Werten bestimmt, wie früher Callendar und Barnes[4]. Die ersteren fanden:

$$E_t = 1{,}4328 - 0{,}00119\,(t - 15^0) - 0{,}000007\,(t - 15^0)^2 \text{ int. Volt.}$$

Die Formel bewährt sich etwa von 0—30° C. Die Unterschiede gegen die Zahlen von Callendar und Barnes betragen nur Bruchteile von Zehntel-Millivolt, wenn man nicht bis 0° herabgeht.

Bei 39° spaltet das Heptahydrat 1 Mol Wasser ab und liefert ein wesentlich löslicheres Hexahydrat. Es bleibt dann leicht auch unterhalb 39° metastabil bestehen und das Element hat alsdann eine bei 20° um 7 Promille, bei 0° um 1% kleinere Spannung. Einbringen eines Heptahydratkristalls stellt, freilich langsam, die normale Spannung wieder her. W. Jaeger[5] fand für das stabile Element (Heptahydrat als Bodenkörper)

$$E_t = 1{,}4005 - 0{,}00152\,(t - 39^0) - 0{,}000007\,(t - 39^0)^2 \text{ int. Volt}$$

für das metastabile, das oberhalb 39° stabil ist (Hexahydrat als Bodenkörper):

$$E_t = 1{,}4005 - 0{,}00102\,(t - 39^0) - 0{,}000004\,(t - 39^0)^2 \text{ int. Volt}$$

Diese zweite Formel gilt etwa bis 70°. Barnes[6] fand ungefähr dasselbe. Auch andere Beobachter fanden denselben Umwandlungspunkt.[7]

---

[1] Vgl. dazu: F. E. Smith, Proc. Roy. Soc. **80.** A. 75. 1908. — Jouaust, Compt. rend. **147.** 42. 1908. — G. A. Hulett, Physic. Rev. **22.** 321; Trans. Amer. Chem. Soc. **9.** 239. 1906. — F. E. Smith, Electrician **55.** 856. 1905. — v. Steinwehr, Ztschr. f. Instrumentenkunde **25.** 205. 1905 — G. A. Hulett, Physic. Rev. **23.** 166; Trans. Amer. Electr. Soc. **9.** 229; **25.** 16. — v. Steinwehr, Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 578. 1906. — K. E. Guthe, Bull. of Bur. of Stand. **2.** 33. — F. A. Wolff und C. E. Waters, ebenda **4.** 81. — F. E. Smith, Proc. Roy. Soc. Lond. **80.** A. 75.

[2] E. Cohen, F. D. Chattaway und W. Tombrock, Ztschr. f. phys. Chem. **60.** 706. 1907. — W. Block, Ann. d. Phys. (4) **22.** 205.

[3] W. Jaeger und K. Kahle, Über Quecksilber-Zink- und Quecksilber-Cadmium-Elemente als Spannungsnormale. Ztschr. f. Instr. **18.** 161. 1898; Wied. Ann. **65.** 926. 1898.

[4] Callendar und Barnes, Proc. Roy. Soc. **62.** 117. 1897.

[5] W. Jaeger, Umwandlung des Zinksulfats beim Clark-Element. Wied. Ann. **63.** 354. 1897.

[6] Barnes, Journ. phys. Chem. **4.** 1. 1900.

[7] E. Cohen, Ztschr. f. phys. Chem. **31.** 164. 1899.



E. COHEN hat die E.M.K. aus der chemischen Energie berechnet an Hand der HELMHOLTZ-GIBBSschen Gleichung.

Aus der schon angegebenen E.M.K. des CLARK-Elementes berechnet sich nach der HELMHOLTZ-GIBBSschen Formel für das

stabile Element 81490 cal bei 18° C
metastabile „ 75680 „ „ 15

Wir vergleichen diese Zahlen mit den kalorimetrisch bestimmten. Es sind die Bildungswärmen für:

$ZnSO_4$ . . . . 230090 cal
Hg_2SO_4 . . . . 175000 „
Also Differenz . . . . 55090 „ $= B$.

Hierzu kommt die Lösungswärme des $ZnSO_4$ allein, da wegen der Sättigung an anhydrischem Salz die für Hg_2SO_4 wegfällt. Nach THOMSEN ist die Hydratisierungswärme für

$$ZnSO_4 + 7\,H_2O = 22690 \text{ cal}$$

$$ZnSO_4 + 6\,H_2O = 19273 \text{ „ pro Mol} \quad .$$

Nach demselben Forscher sind die molaren Integrallösungswärmen für n Mole Wasser bei $ZnSO_4$

für $n = 20$	50	100	200	400
18030	18348	18407	18420	18430 cal.

Vereinigt man dies mit den Löslichkeiten des $ZnSO_4$, so kann man aus den schon oben gegebenen Formeln die Lösungswärme L berechnen. Man hat die Löslichkeiten für das

stabile Element bei 18° 1 Mol $ZnSO_4$ mit 16,81 Mol H_2O
metastabile „ „ 15° 1 Mol $ZnSO_4$ mit 15,67 Mol H_2O

Daraus berechnet COHEN die Lösungswärme L für das

stabile Element 26037 cal
metastabile „ 20069 „

Addition von B und L liefert jetzt für das

stabile Element 81127 cal statt 81490 cal $= Q$
metastabile „ 75180 „ „ 75680 „

Es ist lehrreich, auch die CLARK-Elemente mit verdünnter Lösung (d. h. mit nicht gesättigter) zu betrachten, die man vorgeschlagen hat, um dem unbequem großen Temperaturkoeffizienten aus dem Weg zu gehen. Dabei gewinnt man den weiteren Vorteil, daß der Temperaturkoeffizient linear wird, wie bei den meisten derartigen Elementen. JAEGER hat ein solches Element mit bei etwa 7° gesättigtem Elektrolyten untersucht und fand für die E.M.K. den Wert:

$$E_t = 1{,}44220 - 0{,}0005300\,(t - 6{,}75^0).$$

Wegen der Fähigkeit des Salzes, in übersättigter Lösung sich zu halten, kann man die Spannung dieses Elements bis −10° verfolgen. Wollen wir unsere früheren Formeln anwenden, so müssen wir m kennen, das hier = 19,71 war. Eine solche Lösung müßte daher bei 6,75° an Heptahydrat gesättigt sein, während COHEN die sehr nahe liegende Temperatur 7° fand. Die Diffe-

rentiallösungswärme des Heptahydrats h_c in seiner gesättigten Lösung ergibt sich so für 6,75° zu — 4522 cal. Addiert man dies zu der schon angeführten Hydratisierungswärme von Anhydrid zu Heptahydrat, so erhält man die Differentiallösungswärme des Anhydrids l_c zu 18170 cal bei 6,75°. Diese Größe, vereinigt mit den gleichfalls schon angeführten Bildungswärmen für $ZnSO_4$ und Hg_2SO_4 liefert die chemische Gesamtenergie zu 73260 cal, während die Berechnung aus den elektrischen Messungen mit Hilfe der Helmholtz-Gibbsschen Formel 73160 cal ergibt. Auch hier also wieder gute Übereinstimmung, wiewohl auch hier die Zahlen ein wenig zu groß werden.

Man kann jetzt auch die Lösungswärmen l_c bei anderen Temperaturen aus der Kurve für E_c (Element mit Bodenkörper) berechnen, denn die Differentiallösungswärme l gilt beim Element ohne Bodenkörper auch bei verschiedenen Temperaturen für dieselbe Konzentration und dies Element hat eine ineare Temperaturkurve.

Man hat in der Gleichung

$$L_c - L_v = 46000\left(\left(E_c - \vartheta\left(\frac{dE}{d\vartheta}\right)_c\right) - \left(E_v - \vartheta\left(\frac{dE}{d\vartheta}\right)_v\right)\right)$$

L_v für alle Temperaturen durch l zu ersetzen, so daß man erhält:

$$\frac{7}{m-7}(H - l_c) + (H - l_v) = -\frac{7}{m-7}h_c - h_v =$$

$$= 46000\left[\left(E_c - \vartheta\left(\frac{dE}{d\vartheta}\right)_c\right) - \left(E_v - \vartheta\left(\frac{dE}{d\vartheta}\right)_v\right)\right].$$

Darin bekommt man m aus Löslichkeitsangaben, E_c aus der Formel, die die Temperaturabhängigkeit zahlenmäßig wiedergibt; h_v wurde schon oben zu — 4522 cal bestimmt.

So findet man für ein Element mit bei 15° gesättigtem Elektrolyt die Größe $h_c = -5340$ cal und $m = 17{,}65$, was mit den unmittelbar bestimmten Löslichkeiten gut zusammenstimmt. Der Temperaturkoeffizient ergab sich aus:

$$E_t = 1{,}4328 - 0{,}000522\,(t - 15^0)\quad.$$

Für die eine Seite der obigen Gleichung bekommt man so 8091 cal und dies fordert für das bei 6,75° gesättigte Element den Temperaturkoeffizienten — 0,00056, während der naheliegende Wert — 0,00053 gefunden war.

Im Prinzip ähnlich, aber entsprechend seiner größeren Brauchbarkeit einfacher, liegen die Verhältnisse beim Weston-Element.[1]) Zusammengestzt nach dem Schema:

$$\underset{\text{fest}}{Cd/CdSO_4\cdot 8/3H_2O}/H_2O + \underset{\text{flüssig}}{m\,CdSO_4} + n\,Hg_2SO_4/\underset{\text{fest}}{Hg_2SO_4}/Hg$$

liefert es Strom nach der Gleichung:

$$Cd + Hg_2SO_4 = CdSO_4 + 2Hg\,.$$

Wachsmuth und Jaeger[2]) wiesen auf Unregelmäßigkeiten der Elemente des älteren Typus (14,3%iges Amalgam) hin. Wenn man daran anschließend vermutete, daß ähnlich, wie beim Clark-Element Umwandlungen des Salzes

---

[1]) Siehe auch E. Cohen und Kruyt, Ztschr. f. phys. Chem. **65.** 359. 1909.

[2]) Wachsmuth und Jaeger, Elektrotechn. Ztschr. **15.** 507. 1894; Wied. Ann. **59.** 575. 1896.

schuld seien, so hat sich dies nicht bewährt. KOHNSTAMM und COHEN[1]) glaubten, bei 15⁰ einen Umwandlungspunkt des Cadmiumsulfats gefunden zu haben, aber die in der P.T.R. angestellten Löslichkeitsbestimmungen von MYLIUS und FUNK stimmen damit nicht zusammen und man darf heute als sicher ansehen, daß die Störungen nur von dem zu hochprozentigen Amalgam herrührten.

Für die Elemente mit Bodenkörper fanden WACHSMUTH und JAEGER

$$E_t = 1{,}0186 - 0{,}000038\,(t - 20^0) - 0{,}00000065\,(t - 20^0)^2 \text{ int. Volt.}$$ [2])

Die von der WESTON-Co. hergestellten, bei 4⁰ gesättigten Elemente haben, wie zu erwarten, überhaupt keinen merklichen Temperaturkoeffizienten mehr innerhalb des ganzen in Betracht kommenden Temperaturgebietes und ihre Spannung ist stets:

$$E = 1{,}0190 \text{ int. Volt.}$$

E. COHEN[3]) hat auch diese Elemente mit den Forderungen der Thermodynamik verglichen.

Bei Anwesenheit von Bodenkörper findet man aus der Temperaturformel nach der HELMHOLTZ-GIBBSschen Gleichung:

$$Q = 47880 \text{ cal bei } 18^0 \text{ C.}$$

Neben den Bildungs- und Lösungswärmen der Salze ist hier noch die Lösungswärme von Cd in Cd-Amalgam einzurechnen. Die Bildungswärmen sind für

$CdSO_4$ nach BERTHELOT 219900 cal
Hg_2SO_4 „ VARET 175000 „

THOMSEN gibt die Integrallösungswärmen von

1 $CdSO_4$, 8/3H_2O in 400 Mol H_2O zu + 2660 cal
1 $CdSO_4$ in 400 Mol H_2O zu + 10740 „

während HOLSBOER für die Verdünnung von $CdSO_4$-Lösungen (1 Teil Salz) mit n Teilen Wasser auf solche mit m Teilen Wasser die folgenden Verdünnungswärmen gibt:

Tabelle.
Verdünnungswärme von $CdSO_4$-Lösungen.
(HOLSBOER.)

n	m	cal
13,6	30	+1034
15,6	20,6	405
20,6	30,6	285
30,6	50,8	231
50	100	220
100	200	171
200	400	108

Bei 18⁰ ist 1 $CdSO_4$ mit 15,17 H_2O in gesättigter Lösung. Daraus ergeben die früheren Formeln die Lösungswärme zu 7822 cal. Berechnung über die Differentiallösungswärmen liefert fast denselben Wert.

---

[1]) KOHNSTAMM und COHEN, Wied. Ann. **65.** 344. 1898.
[2]) l. c., siehe auch W. JAEGER und K. KAHLE, l. c.; ferner W. JAEGER, Ztschr. f. Instr. **20.** 317. 1900; Ann. d. Phys. (4) **4.** 123. 1901. — W. JAEGER und ST. LINDECK, Ztschr. f. Instr. **21.** 33. 1901; Ann. d. Phys. (4) **5.** 1. 1901; Ztschr. f. phys. Chem. **37.** 641. 1901.
[3]) E. COHEN, Ztschr. f. phys. Chem. **34.** 612. 1900.

Die Lösungswärme von Cd in Cd-Amalgam wurde auf elektrischem Weg bestimmt mittels der Helmholtz-Gibbsschen Formel, indem ein Element Cd/$CdSO_4$-Lösung/Cd-Amalgam auf seine E.M.K. und ihren Temperaturkoeffizienten untersucht wurde. Da der stromliefernde Vorgang nur von der Lösung des Cd im Amalgam herrühren kann — denn dies ist die einzige Asymmetrie in der Kombination — so bekommt man auf diesem Weg die gesuchte Lösungswärme.

Cohen hat für die früher hergestellten Elemente mit 14,3°/$_0$ Amalgam zwischen 0 und 25° gefunden:

$$E_t = 0{,}0499 - 0{,}000233\,(t - 25^0)\,,$$

woraus sich — 5436 cal berechnen. Man findet also für Weston-Elemente mit Bodenkörper:

$$Q = -5436 + (219900 - 175000) + 7822 = 47286 \text{ cal}$$

an Stelle von 47880 cal. Hier ist also die elektrisch bestimmte Zahl ein wenig höher, aber die Übereinstimmung ist auch hier gut.

In einer späteren Mitteilung[1]) wird auf eine Arbeit von v. Steinwehr[2]) hingewiesen und einige Irrtümer darin berichtigt, so daß die Übereinstimmung mit der Berechnung noch besser wird. Die neue Rechnung, mit 95494 statt 96540 und mit 0,2389 statt 0,2362, liefert für die kalorimetrisch von Cohen bestimmte chemische Energie der Weston-Kette 47222 cal, während v. Steinwehr dafür 47252 cal fand, nunmehr also eine sehr gute Übereinstimmung.

Hatte Cohen aus den Holsboerschen Zahlen[3]) für die Reaktion:

$$CdSO_4 + \frac{8/3}{m - 8/3}(CdSO_4 \cdot m\,H_2O) = \frac{m}{m - 8/3}\,CdSO_4 \cdot 8/3\,H_2O$$

7822 cal gefunden, so bestimmte v. Steinwehr dieselbe Zahl zu 7852 cal.

v. Steinwehr fand aus der Jaeger-Wachsmuthschen Gleichung

47427 cal

für die chemische Energie und diese Zahl unterscheidet sich um 175 cal von der kalorimetrischen. Cohen hatte 205 cal Differenz gefunden. Nach ihm kann zwar dieser Unterschied von Fehlern in den kalorimetrischen Werten herrühren, aber die Bijlschen Messungen an Cadmiumamalgamen (siehe auch weiter unten) zeigen, daß ihr Verhalten hier beizuziehen ist, und daß die Frage genauer Berechnung der Normalelemente noch nicht abgeschlossen ist. Insbesondere darf man danach die Lösungswärme von Cd im Cd-Amalgam des Elements nicht, wie bisher geschehen aus den Messungen an Elementen mit 14,3°/$_0$ igem Amalgam berechnen.[4]) Benützt man eine Kette:

Hulett-Kette — Weston-Kette

Cd/$CdSO_4$-Lösung/Cd-Amalgam/$CdSO_4 \cdot 8/3\,H_2O$/$Hg_2SO_4 \cdot$-Hg .

belieb. Konz. — x Proz. — in bei t^0 gesättigter Lösung

so stört das Amalgam bei der Berechnung nicht und man kann die chemische Energie dieser Gesamtkette unabhängig von x berechnen, muß sie also auch unabhängig von x konstant finden, falls man die E.M.K. und ihren Temperaturkoeffizienten für dasselbe x an beiden Ketten bestimmt hat.

---

[1]) Siehe auch E Cohen und W. D. Helderman, Ztschr. f. phys. Chem. 89. 287. 1915.

[2]) v. Steinwehr, Ztschr. f. phys. Chem. 88. 229. 1914.

[3]) Holsboer, Ztschr. f. phys. Chem. 39. 691. 1902.

[4]) Vgl. auch Hulett, Trans. Amer. Electrochem. Soc. 15. 435. 1909.

Cohen und Heldermann benützen nun die Temperaturformel von Jaeger und Wachsmuth und Messungen von Cohen, v. Steinwehr und Hulett und finden:

$x = 14{,}3\%$	52927 cal
12,5	53109 „
10	53102 „

während die v. Steinwehrschen kalorischen Angaben zu der Zahl

52752 cal

führen. Es sind also Differenzen von 175, 357, 350 cal vorhanden. Daß das erste Amalgam nicht zulässig sein kann, ergibt sich auch aus exakten Ableitungen, die weiter unten bei der Theorie der gemischten Elektroden behandelt werden. Die Differenz bei den beiden letzten Zahlen aber ist konstant und dies fordert auch die genannte Theorie. Aber sie sollte verschwinden und das tut sie nicht infolge wahrscheinlich der gleichfalls gemischten Beschaffenheit der Elektrode aus Cadmium. Denn die Metastabilität der Metalle, von Cohen in zahlreichen sorgfältigen und genauen Untersuchungen als überaus allgemeine Eigenschaft der Metalle erkannt, findet sich auch hier und die Modifikation γ-Cadmium bildete den negativen Pol in den gemessenen Weston-Ketten, dagegen bestand das von Thomsen zu kalorimetrischen Messungen benützte, aus Mischungen des γ-Cadmium mit unbekannten Mengen der anderen Modifikationen.[1] In den unten zitierten Arbeiten ist auch gezeigt, daß die Größenordnung der Umwandlungswärme der verschiedenen Modifikationen in der Tat ein paar 100 Kalorien beträgt, so daß die vermutete Erklärung für die noch übrige Unstimmigkeit wohl richtig sein wird.

4. Elektromotorische Kraft und Druck.

Auch hier haben wir an erster Stelle F. Braun[2] zu nennen, der zuerst beobachtete, wie die E.M.K. einer Konzentrationskette sich bei Druckerhöhung ändert. Er deutete sie durch die Volumänderung, die den stromliefernden Vorgang begleitet und wies darauf hin, daß man durch Erforschung dieser Einflüsse die Veränderung der elektrolytischen Überführung mit dem Druck würde feststellen können.[2] Ein früherer Ansatz von Niemöller[3] war infolge eines Fehlers erfolglos geblieben.

Eine im Straßburger physikalischen Institut bei Braun und Cantor von R. Gans[4] durchgeführte Arbeit hat den Zusammenhang zwischen Druck und E.M.K. in den Grundlagen abgeschlossen.

Theoretische Folgerungen von P. Duhem[5], die dieser ein Jahr vor Braun gezogen hatte, werden eingeschränkt und der Gilbaultschen Bestätigung der Duhemschen Ableitungen[6] gedacht.

Wir leiten zuerst die allgemeine Formel für den Druckeinfluß auf die E.M.K. ab und folgen dabei, wie bisher, wesentlich der ausgezeichneten Darstellung, die Cantor der thermodynamischen Theorie der E.M.K. gegeben hat.

---

[1] Vgl. über die metastabilen Metalle: Ztschr. f. phys. Chem. **85.** 419. 1913; **87.** 409. 431. 1914; Proc. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam **16.** 485. 1913; **17.** 54. 122. 1914; Ztschr. f. phys. Chem. **89.** 748. 1915; ebenda 489; ebenda 728. 733. 757. 742. 638. 494; Proc. Kon. Akad. v. Wet. **17.** 1236. 1238. 1915; **18.** 91. 1915; Trans. Faraday-Soc. **10.** Part. 2. Mai 1915.

[2] F. Braun, Ztschr. f. phys. Chem. (5) **1.** 270 Anm. 1887.

[3] Niemöller, Wied. Ann. **18.** 429. 1883.

[4] R. Gans, Drudes Ann. (4) **6.** 315—330. 1901.

[5] P. Duhem, Le potentiel thermodynamique **117.** 1886.

[6] Gilbault, Compt. rend. **113.** 465. 1891.

Differentiation von 6a) (S. 512) gibt:

$$-\frac{\partial E}{\partial p} = \sum_z \frac{\partial(1/k_z)}{\partial p}\left(\frac{\partial F}{\partial n_z} + p\cdot\frac{\partial V}{\partial n_z}\right)$$

$$+\frac{1}{k_z}\left(\frac{\partial}{\partial n_z}\,\frac{\partial F}{\partial p} + p\cdot\frac{\partial}{\partial n_z}\,\frac{\partial V}{\partial p} + \frac{\partial V}{\partial n_z}\right) \quad .$$

Setzt man $n_p = p = L_p$ und $V = l_p$, so wird

$$-\frac{\partial F}{\partial p} = p\cdot\frac{\partial V}{\partial p} \quad .$$

Daher wird

$$-\frac{\partial E}{\partial p} = \sum_z \frac{1}{k_z}\,\frac{\partial V}{\partial n_z} + \frac{\partial(1/k_z)}{\partial p}\left(\frac{\partial F}{\partial n_z} + p\cdot\frac{\partial V}{\partial n_z}\right)$$

und mit 1b2 und 2 (S. 511):

$$\frac{\delta V}{\delta e} = \sum_z \frac{1}{k_z}\cdot\frac{\partial V}{\partial n_z}$$

und wenn die k_z nicht abhängen von p, so folgt:

$$-\frac{\partial E}{\partial p} = \frac{\delta V}{\delta e} \quad .$$

Dies ist die Volumänderung bei Durchgang von 1 Coulomb. Die Gleichung hat Duhem abgeleitet und Gilbault hat sie durch Versuche geprüft. Bei volumverringerndem Stromdurchgang mußte dabei die E.M.K. mit steigendem Druck steigen, andernfalls sinken. Gilbault fand bei 100 Atm. Druck die Zunahme der E.M.K. in Millivolt mit folgenden Beträgen.

Tabelle.

Zunahme der E.M.K. durch Druckerhöhung um 100 Atm. (Millivolt).

Element	Erhöhung berechnet	Erhöhung gefunden
Daniell, 20% $ZnSO_4$	+0,517	+0,5
„ 27,5% $ZnSO_4$	+0,220	+0,2
Warren de la Rue, 1% $ZnCl_2$	+0,662	+0,7
„ 40% $ZnCl_2$	−0,504	−0,5
Planté-Akkumulator, 8,8% H_2SO_4	−1,27	−1,2
Bunsen-Element	−38,3	−40,5

Dolezalek hat gezeigt, daß die Versuche, die E.M.K. der Akkumulatoren durch Druckerhöhung zu steigern, verfehlt sind, da sich im Gegenteil eine Abnahme derselben dabei einstellt. Schaltet man zwei Akkumulatoren gegeneinander, wovon der eine unter dem Druck p_1, der andere unter dem Druck p_2 steht und läßt man 1 F durchgehen, so wird je $^1/_2$ Mol umgesetzt und man erhält die Arbeitsleistung:

$$(p_2 - p_1)\,dv \text{ Literatmosphären} = 101{,}3\cdot(p_2 - p_1)\,dv \text{ Joule} \quad ,$$

woraus sich berechnet:

$$E_2 - E_1 = 1{,}04\cdot 10^{-3}\,(p_2 - p_1)\,dv \text{ Volt} \quad .$$

dv läßt sich zwar, wie DOLEZALEK zeigt, auch aus den vorliegenden Zahlen für die Dichten berechnen, jedoch hat er die Größe noch gesondert experimentell bestimmt und fand $-11 \cdot 10^{-3}$ Liter, für 20%ige Säure.

Somit wird:

$$E_2 - E_1 = -11{,}4 \cdot 10^{-6} (p_2 - p_1) \text{ Volt} \quad .$$

Das stimmt mit GILBAULTS Angabe für 8,8%ige Säure gut überein, der $12 \cdot 10^{-6}$ fand.

Diese gute Bestätigung ist übrigens nur bei solchen Elementen „4. Art" zu erwarten, also Ketten, worin die Kathode ein Äquivalent Metall gewinnt, die Anode eines verliert, die Anodenflüssigkeit um ein Äquivalent ihres Elektrolyten konzentrierter, die Kathodenflüssigkeit um eines ihres Elektrolyten verdünnter wird; und ferner für Elemente „3. Art", sog. Konzentrationsketten ohne Überführung. Solche haben wir schon betrachtet, als wir zwei Normalelemente gegeneinanderschalteten, die sich nur durch die Konzentration ihres Elektrolyten unterschieden. Bei diesen beiden Arten von Elementen ist nämlich $k = 1$. Nicht so bei den Konzentrationselementen mit Überführung, die man wieder als Elemente 1. Art (in bezug auf das Kation reversibel oder mit beweglichem Kation) und als solche 2. Art (in bezug auf das Anion reversibel oder mit beweglichem Anion) unterscheidet. Für die erste Art ist:

$$\text{Zn} \,/\, \text{ZnSO}_4 \text{ konz.} \,/\, \text{ZnSO}_4 \text{ verd.} \,/\, \text{Zn} \quad ,$$

für die 2. Art dagegen:

$$\text{Hg} \,/\, \text{Hg}_2\text{SO}_4 \text{ fest} \,/\, \text{ZnSO}_4 \text{ konz.} \,/\, \text{ZnSO}_4 \text{ verd.} \,/\, \text{Hg}_2\text{SO}_4 \text{ fest} \,/\, \text{Hg}$$

ein Beispiel.

Hängt somit k_s ab von p, so bekommt man:

$$-\frac{\partial}{\partial p}(E k) = \sum_s \frac{\partial V}{\partial n_s} \quad .$$

Dies ist die Volumänderung, die im Element durch den Transport von einem Äquivalent Elektrolyt entsteht. Nennt man das spezifische Volum der Lösung φ, w die Wassermasse, s die Salzmasse, so wird:

$$V = (w + s)\,\varphi \quad .$$

Ist ferner die Konzentration:

$$h = \frac{s}{w + s} \quad ,$$

so ist wegen des konstanten w:

$$\frac{\partial V}{\partial s} = \varphi + \frac{\partial \varphi}{\partial h}(1 - h) \quad .$$

Daß φ genau genommen ein wenig vom Druck abhängt, darf man mit GILBAULT vernachlässigen bei der geringen Zusammendrückbarkeit der Lösungen.

Da:

$$k = \frac{\partial e}{\partial s}$$

ist, also gleich der Elektrizitätsmenge, die durch Bewegung eines Äquivalents Elektrolyt bewegt wird, so ist:

$k = \dfrac{1}{1 - n}$ für Elemente 1. Art, also gleich der reziproken Überführungszahl des Anions,

$k = \frac{1}{n}$ für Elemente 2. Art, also gleich der reziproken Überführungszahl des Kations,

$k = 1$ für Elemente 3. und 4. Art, wie schon erwähnt.

Die an die Duhemsche Gleichung anschließenden Folgerungen sind daher in der Weise einzuschränken:

Bei volumverkleinerndem Stromdurchgang übertrifft die relative Änderung der E.M.K. die relative Änderung der Überführungszahl.

Bei volumvergrößerndem Stromdurchgang übertrifft die relative Änderung der Überführungszahl des Anions (Kations) mit dem Druck die Änderung der E.M.K. durch den Druck bei Elementen 1. (2.) Art.

Bei nicht das Volum änderndem Stromdurchgang sind die relativen Änderungen der E.M.K. und der Überführungszahl einander gleich.

R. Gans schloß zur Prüfung dieser Folgerungen ein Element:

$$Zn / ZnSO_4 \text{ konz.} / ZnSO_4 \text{ verd.} / Zn$$

unter Öl in den Druckzylinder einer Cailletet-Pumpe und maß nach der Dubois-Reymondschen Kompensationsmethode mit Rubensschem Galvanometer.

Die Abhängigkeit der E.M.K. vom Druck ließ sich darstellen durch:

$$E = 0{,}01644\ (1 + 0{,}000134\ p_{atm})\ \text{Volt} \quad .$$

Unter p ist der Überdruck verstanden. Um die Gleichung: $-\frac{\partial (Ek)}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial s}$ anwenden zu können, hat man die Größe auf der rechten Seite auszurechnen und findet aus Messungen von F. Kohlrausch[1]) für die konzentriertere Lösung (spez. Gew. 1,0600) bei 18° 0,0354 und für die verdünntere (spez. Gew. 1,0060) 0,0317.. Man hat also $\partial V / \partial s = -80{,}39 / 9658 \cdot 0{,}0037$ einzusetzen. Sieht man diese Größe wegen der geringen Kompressibilität als unabhängig an vom Druck, so liefert Integration:

$$kE - k_0 E_0 = -\frac{\partial V}{\partial s} \cdot P \quad .$$

Dabei ist:

$$k = \frac{1}{1-n} \quad \text{und} \quad k_0 = \frac{1}{1-n_0} = \frac{1}{0{,}699}$$

und, da E sich als lineare Druckfunktion erwies:

$$E = E_0\,(1 + aP) \quad .$$

Einsetzen gibt:

$$1 - n = (1 - n_0) \frac{1 + aP}{1 - \frac{(1 - n_0)\frac{\partial V}{\partial s} \cdot P}{E_0}}$$

und, da der Bruch im Nenner klein ist:

$$1 - n = (1 - n_0)\left(1 + P\left(a + \frac{(1 - n_0)\,\partial V / \partial s}{E_0}\right)\right)$$

was durch Einsetzen der Zahlen ergibt:

$$1 - n = 0{,}699\ (1 + 0{,}00012\ P) \quad .$$

---

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. 40. 1879.

Die Überführungszahl steigt also beim Anion hier mit steigendem Druck.

Andere Messungen zeigen, daß[1]) die relative Änderung der Beweglichkeiten u und v mit dem Druck in gleichem Sinn und etwa gleicher Größe erfolgt.

Eine Prüfung der letzten Gleichung für $1 - n$, die GANS erhielt, wäre durch Messung des zugehörigen Konzentrationselements 2. Art möglich gewesen, wenn nicht die Einstellung der E.M.K. hier zu langsam stattgefunden hätte, so daß man Störungen dabei annehmen mußte.

Über weitere Messungen, die gleichfalls mit den Forderungen der Theorie gut übereinstimmen, s. COHEN und Mitarbeiter[2]), daselbst auch die früheren Arbeiten derselben; ferner TIMOFEJEW[3]).

5. Elektromotorische Kraft und Konzentration.

Wie Arbeitsgrößen von Druck und Temperatur abhängen, läßt sich thermodynamisch im allgemeinen scharf ableiten, die Abhängigkeit jedoch von der Konzentration der beteiligten Stoffe ist ganz allgemein insofern verwickelter, als sie ihrer Molekülart nach in der überwältigenden Mehrzahl der Fälle nur qualitativ bekannt sind, und die Verteilung des Stoffs auf die verschiedenen Molekülarten sich bei Änderung äußerer Parameter im allgemeinen auch ändert. Kenntnis der analytischen Bruttozusammensetzung einer Lösung, z. B. eines chemisch einheitlichen Stoffs (z. B. $ZnSO_4$), hilft daher im allgemeinen nur wenig. In idealen Gasen und hochverdünnten Lösungen können die Verhältnisse noch am einfachsten liegen, aber schon im letzteren Fall pflegen sie recht unsicher bekannt zu sein. Die ungeheure Zahl der rein chemischen Mannigfaltigkeiten erschwert überall dort die Aufgabe oft bis zur Unlösbarkeit, wo die zu untersuchenden Eigenschaften sich nicht additiv aus denen der Atome zusammensetzen und deshalb von der Verteilung des Stoffs auf die verschiedenen Molekülarten abhängen.

Wenn nun auch thermodynamisch die Abhängigkeit der E.M.K. von der Konzentration sich unter Umständen allgemein ausdrücken läßt, so bleibt auch da noch trotzdem die Lösung der Aufgabe mehr nur formal, weil die in ihr vorkommenden Größen einen unmittelbaren Anschluß aus Experiment nicht gewähren.

Bei Ketten ohne Gasphasen und unter gewöhnlichem Druck gilt wegen der Kleinheit der Volumarbeit:

$$- E = \delta F$$

für die Änderung der freien Energie bei Durchgang der Elektrizitätsmenge 1.

Dabei finden chemische Veränderungen nur im Elektrolyten, also in seinem Innern und an seinen Grenzen statt. Einfach sind sie nur dann angebbar, wenn nur ein Salz im Elektrolyten enthalten ist.

Nennen wir wieder das Verhältnis der zugewanderten zur abgeschiedenen Menge des Kations seine (HITTORFsche) Überführungszahl und bezeichnen wir sie mit k, ferner die des Anions mit $k' = 1 - k$, so erhalten wir für die Lösung eines einzigen Salzes in einem nichtleitenden Lösungsmittel die folgenden Ansätze.

Der Allgemeinheit wegen sei angenommen, daß die Konzentration des Salzes in der Lösung variabel sei, jedoch nur in der Stromrichtung. Senkrecht zu ihr sei sie jeweils gleich. Wir nehmen die Strombahn gerade an und be-

---

[1]) B. PIESCH, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wiss. II. Abt. **103**. 784. 1894. — F. FINK, Wied. Ann. **26**. 481. 1885.

[2]) COHEN und Mitarbeiter, Ztschr. f. phys. Chem. **67**. 1. 432. 513. 1908; **69**. 102. 1909; **75**. 1. 219. 257. 1910; **84**. 32. 41. 83. 1913; Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 76. 600. 1908.

[3]) TIMOFEJEW, Ztschr. f. phys. Chem. **78**. 299. 1911; **86**. 113. 1913.

trachten ein Stück von ihr von der Länge a. Der Querschnitt sei so, daß im Zylinder von der Länge a eine Menge Lösung mit x g Anhydrid und y g Lösungsmittel enthalten ist. Beide Größen, x und y, werden also von a abhängen. $F(xy)$ bezeichne die freie Energie dieser Menge Lösung. Ist F die freie Energie der Gesamtmenge des Elektrolyten und δF ihre Änderung beim Durchgang von 1 Coulomb, so setzt sie sich zusammen aus der im Innern der Lösung und der an den Grenzen, also:

$$\delta F = D_i + \delta G_1 + \delta G_2 \quad .$$

Wir nehmen nun an, daß Lösungsmittel nicht überführt wird, und deshalb bleibt y konstant, während x sich um δx ändert. Diesen Betrag wollen wir nun berechnen.

Sind $x da$ g Salz im Querschnitt über der Länge da enthalten, so treten durch den Querschnitt bei a ein:

$$k \text{ Äq. Kation,}$$

und es treten durch den Querschnitt bei $a + da$ aus:

$$k + \frac{\partial k}{\partial a} \cdot da \quad ,$$

also treten insgesamt ein:

$$-\frac{\partial k}{\partial a} \cdot da \text{ Äq. Kation,}$$

und man hat eine Zunahme entsprechend um:

$$+\frac{\partial k'}{\partial a} \cdot da \text{ Äq. Anion} \quad .$$

Wegen der Ergänzung der Überführungszahlen zu 1 folgt:

$$\frac{\partial k}{\partial a} = -\frac{\partial k'}{\partial a} \quad ,$$

also beträgt der Zuwachs:

$$\frac{\partial k'}{\partial a} \cdot da \text{ Äq. Salz} \quad .$$

Ist m sein elektrochemisches Äquivalent $= \beta \cdot M$, wo $\beta = 1{,}036 \cdot 10^{-5}$, so wird die Zunahme der über da enthaltenen Salzmenge:

$$\delta(x\,da) = m \cdot \frac{\partial k'}{\partial a} \cdot da \quad \text{oder} \quad \delta x = m \cdot \frac{\partial k'}{\partial a}$$

und die freie Energie der Lösung über da ändert sich um:

$$\frac{\partial F(xy)}{\partial x} \cdot \delta(x\,da) \quad .$$

Zwischen a_1 und a_2 wächst die freie Energie im Innern um:

$$D_i = m \int_{a_1}^{a_2} \frac{\partial F(xy)}{\partial x} \cdot \frac{\partial k'}{\partial a} \cdot da$$

k hängt nun aber von a nur insofern ab, als sich die Konzentration:

$$h = \frac{x}{y}$$

ändert, so daß man erhält:

$$D_i = m \int_{h_1}^{h_2} \frac{\partial F(xy)}{\partial x} \cdot \frac{\partial k'}{\partial h} \cdot dh \quad .$$

Auch $\frac{\partial F(xy)}{\partial x}$ hängt nur von h ab, deshalb liefert die partielle Integration:

$$D_i = m\left(k'_2 \left(\frac{\partial F(yx)}{\partial x}\right)_{h_2} - k'_1 \left(\frac{\partial F(xy)}{\partial x}\right)_{h_1} - \int_{h_1}^{h_2} k' \cdot \frac{d}{dh}\left(\frac{\partial F(xy)}{\partial x}\right) dh\right) \quad .$$

Damit ist der erste Summand in der obigen Gleichung für δF abgeleitet. Die beiden anderen, δG_1 und δG_2, hängen von der Art der Grenzfläche ab und müssen jedesmal gesondert bestimmt werden. Die Zusammensetzung im Innern bleibt konstant, wie der Ausdruck für D_i zeigt, immer dann, wenn im Innern der Lösung gleichmäßige Konzentration herrscht.

Es ist jetzt noch ein unmittelbar prüfbarer Ausdruck für $\frac{\partial F(xy)}{\partial x}$ zu bestimmen.

1. Verfahren nach Helmholtz. Da $F(xy)$ eine homogene Funktion erster Ordnung in x und y ist, so besteht die Eulersche Gleichung:

$$F(xy) = x \cdot \frac{\partial F(xy)}{\partial x} + y \cdot \frac{\partial F(xy)}{\partial y} \quad .$$

Die beiden Differentialquotienten darin hängen nur von x und y ab.

Daraus folgt:

$$\frac{d}{dh}\left(\frac{\partial F(xy)}{\partial x}\right) = -\frac{1}{h} \cdot \frac{d}{dh}\left(\frac{\partial F(xy)}{\partial y}\right) \quad .$$

Die freie Energie nimmt um $\frac{\partial F(xy)}{\partial y}$ zu bei Zusatz von 1 g Lösungsmittel zur Lösung. Ist η die isotherme maximale Arbeit bei dieser Vermischung und φ die freie Energie eines Gramm Lösungsmittel, so wird nach I. c:

$$\frac{\partial F(xy)}{\partial y} = \varphi - \eta \quad .$$

η kann man aus einer isothermen Destillation berechnen, falls für den gesättigten Dampf noch die Gasgesetze gelten.

Ist p der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels über der Lösung, p_0 der über reinem Lösungsmittel, v und v_0 die zugehörigen spezifischen Volumina, r die Dampfkonstante, so wird für Verdampfung von 1 g Lösungsmittel bei p_0, isothermer Ausdehnung bis p und Kondensation bei p über der Lösung die maximale Arbeit:

$$\eta = p_0 v_0 - pv + r\vartheta \cdot \ln \frac{p_0}{p} \quad ,$$

was sich wegen:

$$p_0 v_0 = pv = r\vartheta = \frac{R}{m_0} \cdot \vartheta$$

(m_0 = Molekulargewicht des Lösungsmitteldampfs) vereinfacht zu:

$$\frac{\partial F(xy)}{\partial y} = \varphi - r\vartheta \cdot \ln \frac{p_0}{p}$$

und:

$$\frac{d}{dh}\left(\frac{\partial F(xy)}{\partial x}\right) = -\frac{r\vartheta}{h} \cdot \frac{d}{dh} \cdot ln p \quad .$$

Um diese Formel an der Erfahrung zu prüfen, müßte man p als Funktion der Konzentration kennen. Wüllner gibt dafür:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = b \cdot h \quad ,$$

wo b eine empirische Konstante ist. Bei sehr verdünnten Lösungen kann man mit van t'Hoff angenähert setzen:

$$ln \frac{p_0}{p} = i \cdot h \cdot \frac{m_0}{m} \quad ,$$

worin m das Molekulargewicht vom gelösten Stoff und i der Faktor ist, der angibt, in wieviel Teile ein Molekül beim Auflösen dissoziiert. Die Prüfung ist also nur in verdünnten Lösungen ausreichend scharf und bedarf auch da der weiteren Annahme der Dissoziationstheorie.

2. Verfahren nach Cantor. Es führt zu einem voraussetzungslos prüfbaren Ansatz. Cantor geht aus von Lösungen, die mehr Salz haben, als das eutektische Gemisch, und bestimmt dafür $\partial F(xy)/\partial x$. Ein Hydrat, wovon z g mit y g Lösungsmittel zusammen die Lösung bilden, soll bei ϑ' mit der Lösung koexistieren. Ist ζ die gesamte, φ' die freie Energie von 1 g Hydrat, L die Lösungswärme des Hydrats in der Lösung und A die maximale Arbeit bei diesem Vorgang, so ist:

$$\frac{\partial U}{\partial z} = \zeta - L$$

$$\frac{\partial F(xy)}{\partial z} = \varphi' - A$$

$$L = L_0 + c \cdot \vartheta \quad .$$

Darin ist c der Unterschied der spezifischen Wärmen von Hydrat und Lösung, und hängt wie L_0 von der Konzentration $h = z/y$ ab.

Ist die Druckarbeit klein genug, so ergeben die thermodynamischen Grundgleichungen:

$$\frac{\partial U}{\partial z} = \frac{\partial F(xy)}{\partial z} - \vartheta \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial F(xy)}{\partial z}\right) \quad .$$

Das ergibt:

$$L = -\vartheta^2 \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \cdot \left(\frac{A}{\vartheta}\right) \quad ,$$

integriert:

$$\frac{L_0}{\vartheta} - c \cdot ln\,\vartheta = \frac{A}{\vartheta} + f(h) \quad .$$

Bei der Koexistenztemperatur ist die Arbeit Null, so daß:

$$\frac{\partial F(xy)}{\partial z} = \varphi' - A\left(1 - \frac{\vartheta}{\vartheta'}\right) + c \cdot \vartheta \cdot ln \frac{\vartheta}{\vartheta'} \quad .$$

Enthält 1 g Hydrat α g Anhydrid und β g Wasser, so ist:

$$\frac{\partial F(xy)}{\partial z} = \alpha \cdot \frac{\partial F(xy)}{\partial x} + \beta \cdot \frac{\partial F(xy)}{\partial y} \quad .$$

Vereinigt man dies mit der HELMHOLTZschen Beziehung, so ist:

$$\frac{\partial F(xy)}{\partial x} = \frac{1}{a}\left(\varphi' - L_0\left(1 - \frac{\vartheta}{\vartheta'}\right) - \beta\varphi + \beta r\vartheta \cdot ln\frac{p_0}{p} + c\,\vartheta \cdot ln\frac{\vartheta}{\vartheta'}\right) \quad .$$

Dieser Ausdruck allein ist ohne weiteres an der Erfahrung prüfbar.

Anstatt der Dampfdrucke verwendet nun CANTOR die Gefrier- und Siedetemperaturen und betrachtet das feste Lösungsmittel als Hydrat von der Konzentration Null. Dann ist:

$$\frac{\partial F(xy)}{\partial y} = \varphi' - L'\left(1 - \frac{\vartheta}{\vartheta'}\right) + c\,\vartheta \cdot ln\frac{\vartheta}{\vartheta'} \quad .$$

Darin ist L' die Schmelzwärme, d. h. die Wärmetönung beim Zufügen von 1 g Eis zur Lösung und ϑ' die Gefriertemperatur der Lösung. Damit erhält man (angenähert):

$$\frac{d}{dh}\left(\frac{\partial F(xy)}{\partial x}\right) = \frac{1}{h}\left(\left(1 - \frac{\vartheta}{\vartheta'}\right)\frac{dL'}{dh} + \frac{L'}{\vartheta'} \cdot \frac{d\vartheta'}{dh}\right) \quad .$$

Zur Prüfung dieses Ausdrucks müßte man die Gefriertemperatur der Lösung und L' als Funktionen der Konzentration kennen, was wiederum nicht allgemein der Fall ist. Und das bleibt sich gleich, wenn man anstatt der Gefriertemperaturen die Siedetemperaturen einführt, also unter den L' dann die Verdampfungswärme versteht. Bezieht man sich jedoch auf die Gefriertemperatur selbst, so erhält man die genaue Gleichung:[1])

$$\frac{d}{dh}\left(\frac{\partial F(xy)}{\partial x}\right) = \frac{1}{h} \cdot \frac{L'}{\vartheta'} \cdot \frac{d\vartheta'}{dh} \quad .$$

Anwendung der thermodynamischen Theorie.

Es ist nützlich, die abgeleiteten Ausdrücke, worein keine weiteren Annahmen über den Zustand der gelösten Elektrolyte eingehen, zuerst an der Erfahrung zu prüfen, bevor man Theorien prüft, die solche Annahmen enthalten.

A. Ketten mit nur einem Elektrolyten.

1. Konzentrationsketten.

a) Konzentrationsketten 1. Art.

Beide Elektroden bestehen aus demselben Metall. Der Elektrolyt ist eine verschieden konzentrierte Lösung eines Salzes davon. Z. B.:

$$\begin{array}{ccc} & Zn\,/\,ZnSO_4\,/\,Zn & \\ \text{Anode} \quad h_1 & & h_2 \quad \text{Kathode} \end{array} \ .$$

Geht 1 F hindurch, so löst sich an der Anode 1 Äq. auf und scheidet sich an der Kathode ab. Zugleich wächst der Salzgehalt an der Anode um k'_1 Äq., an der Kathode wandert k'_2 Äq. weg.

Daher bekommt man:

$$\delta G_1 = k'_1 \cdot m \cdot \left(\frac{\partial F(xy)}{\partial x}\right)_{h_1} - f_m \quad .$$

[1]) M. CANTOR, Ann. d. Phys. **10.** 205. 1903.

Darin ist m wieder das elektrochemische Äquivalent des Salzes und f_m die freie Energie für ein elektrochemisches Äquivalent des Metalls. Man erhält entsprechend:

$$\delta G_2 = - k'_2 \cdot m \cdot \left(\frac{\partial F(xy)}{\partial x}\right)_{h_2} + f_m \quad .$$

Dies in die Grundgleichung für $\delta F(xy) = - E$ eingesetzt liefert die 1877 von v. Helmholtz abgeleitete Gleichung für die E.M.K. der Konzentrationselemente 1. Art:

$$E_1 = m \cdot \int_{h_1}^{h_2} k' \cdot \frac{d}{dh}\left(\frac{\partial F(xy)}{\partial x}\right) dh \quad ,$$

bei Einsetzung der Dampfdrucke:

$$- E_1 = m r \vartheta \int_{h_1}^{h_2} \frac{k'}{h} \cdot \frac{d}{dh} (ln\, p)\, dh \quad .$$

Setzt man darein die Wüllnersche Dampfdruckformel ein, so findet man:

$$E_1 = \text{const.} \log \frac{S_1}{S_2} \quad ,$$

worin S die Wassermenge pro Gramm Anhydrid in der Lösung bedeutet. Für die Abhängigkeit der Überführungszahl k' von der Konzentration stellte Helmholtz eine Interpolationsformel auf.

Die Formel von Helmholtz stellte die Beobachtungen von J. Moser [1]) sehr gut dar.

Tabelle.

Cu/$CuSO_4$				Zn/$ZnSO_4$			
S_a	S_k	E beobachtet	E berechnet	S_a	S_k	E beobachtet	E berechnet
128,5	4,208	27	27,4	163	1,972	36	30,9
128,5	6,352	25	23,8	163	2,963	28	27,8
128,5	8,496	21	21,4	163	4,944	22	24,7
128,5	17,07	16	15,8	163	10,889	18	18,4
128,5	34,22	10	10,3				

b) Konzentrationsketten 2. Art.

Beide Elektroden bestehen aus demselben Metall, überschichtet mit demselben schwerlöslichen Salz. Der Elektrolyt ist eine verschieden konzentrierte Lösung eines Salzes des Metalls, z. B.:

$$Hg\,/\,Hg_2Cl_2/_{h_1}\,HCl/_{h_2}\,Hg_2Cl_2\,/\,Hg \quad .$$

Durchgang von 1 F bildet ein Äquivalent Metall an der Kathode, wo zugleich ein Äquivalent Depolarisator verbraucht wird, während an der Anode ein Äquivalent Depolarisator entsteht und ein Äquivalent Metall aufgelöst wird. Sind die entsprechenden Überführungszahlen k_1 und k_2, so erhält man analog, wie oben:

$$\delta G_1 = - k_1 \cdot m \left(\frac{\partial F(xy)}{\partial x}\right)_{h_1} + f_D - f_m$$

[1]) Wied. Ann. **14**. 62. 1881.

worin f_D die freie Energie von 1 Äq. Depolarisator bedeutet. Und:

$$\delta G_2 = k_2 \cdot m \left(\frac{\partial F(xy)}{\partial x}\right)_{h_2} - f_D + f_m \quad .$$

Da $k = 1 - k'$, so folgt für die E.M.K. der Konzentrationselemente 2. Art:

$$-E_2 = m \cdot \int_{h_1}^{h_2} k \cdot \frac{d}{dh} \left(\frac{\partial F(xy)}{\partial x}\right) dh$$

und bei Einsetzung der Dampfdrucke:

$$+E_2 = m r \vartheta \int_{h_1}^{h_2} \frac{k}{h} \cdot \frac{d}{dh} (ln p)\, dh \quad .$$

Ein Teil der sog. Gasketten läßt sich nach Warburg auf solche Konzentrationsketten zurückführen. Er beobachtete, daß Elemente, aufgebaut aus zwei gleichen Metallelektroden, im selben Elektrolyten dann eine Potentialdifferenz gegeneinander zeigten, wenn man die eine Elektrode mit Luft umgab, die andere ins Vakuum einschloß. Die letztere war dann immer Anode, wie auch Paschen[1]) in Verfolgung der Warburgschen[2]) Erfahrungen fand.

Die gemessenen E.M.K. waren dabei zeitlich nicht gut konstant und um so größer, je kleiner die Konzentration des Elektrolyten war. Warburg fand mit Hg bei Chloriden kleine Effekte, bei den Sulfaten wurden in 0,05 normalen Lösungen die folgenden relativen Werte gefunden:

Hg in	Mg-Sulfat	158
	Na-Sulfat	86
	NH_4-Sulfat	74
	Cu-Sulfat	82
	Zn-Sulfat	76
	H_2SO_4	55

Warburg deutete diese Erscheinungen durch Auflösung des Hg an der Luftseite und demgemäß höhere Konzentration an Hg in der dort befindlichen Lösung. In der Tat wirken lufthaltige Lösungen sehr viel schneller lösend auf Hg als luftfreie, wie Versuche bewiesen haben. Daß die Schwefelsäure einen so kleinen Effekt gibt, erklärt sich daraus, daß sie auch im luftfreien Zustand erheblich lösend wirkt, so daß der Konzentrationsunterschied dann nicht so groß wird, wie sonst bei Salzen. Denn ihre Lösungen lösen so gut wie gar kein Hg. Paschen hat auch gezeigt, wie kräftige Auflösung erfolgen kann und daß ursprünglich neutrale NaCl- oder NaBr-Lösungen schnell alkalisch werden, wenn man Hg hindurchfließen läßt.

Warburg hat auch mit Silber und Platin Luftelemente hergestellt, die sich ähnlich verhalten. Immerhin lassen sich die Effekte bei ihnen auch anders als durch Konzentrationselemente deuten. Konzentrationsketten erhält man auch, wenn man fein- und grobkörniges, sonst gleiches Material oder verschiedene Modifikationen in gesättigter Lösung einander gegenüberstellt, wegen der verschiedenen Löslichkeit (gelbes und rotes HgO)[3].

2. Amalgamketten.

Sind die Elektroden Legierungen, die man als Lösungen ansprechen darf, also z. B. im besonderen Amalgame, so kann man sie verschieden konzentriert

[1]) F. Paschen, Wied. Ann. **43**. 593. 1891.
[2]) E. Warburg, Wied. Ann. **38**. 321. 1889.
[3]) Vgl. Ostwald, Ztschr. f. phys. Chem. **34**. 495. 1900. — Cohen, ebenda. **69**. 1900.

nehmen und bekommt dann Potentialdifferenzen zwischen ihnen, wenn man sie in einen Elektrolyten eintaucht.

Ist das Metall im Quecksilber edler als letzteres, so muß man ein Quecksilbersalz als Elektrolyt nehmen, damit nur ein Salz in die Lösung kommt und so unsere Gleichungen anwendbar bleiben (Amalgamketten 1. Art).

Oder man löst im Quecksilber ein unedleres Metall, dann muß man ein Salz des letzteren Metalls nehmen (Amalgamketten 2. Art).

In beiden Fällen treten im Innern des Elektrolyten keine Veränderungen auf, weil in ihm die Konzentration gleichförmig ist und bleibt, und deshalb hat man nur noch mit den δG zu tun, so daß:

$$- E = \delta G_1 + \delta G_2 \quad .$$

Amalgamketten 1. Art sind noch nicht untersucht. Man wird für sie finden:

$$\delta G_1 = - \left(\frac{\partial F(xy)}{\partial y}\right)_{h_1} \cdot m_0$$

für die Anode, wo ein Äquivalent Quecksilber m_0 gelöst, und:

$$\delta G_2 = \left(\frac{\partial F(xy)}{\partial y}\right)_{h_2} \cdot m_0$$

für die Kathode, wo ebensoviel abgeschieden wird.

Setzt man mit VAN T'HOFF die Gasgesetze voraus, so wird:

$$E = m_0 r \vartheta i \cdot \frac{M_0}{M} (h_2 - h_1) \quad ,$$

worin M_0 das Molekulargewicht des Quecksilbers und M das des gelösten Edelmetalls ist, dessen Konzentrationen h_1 und h_2 sind. Da $r M_0 = R$, so wird:

$$E = i \cdot \frac{m_0}{M} \cdot R \cdot \vartheta (h_2 - h_1) \quad .$$

Amalgamketten 2. Art. Hier hat man an der Kathode Ausscheidung eines Äquivalents m des im Quecksilber gelöst gewesenen Metalls und Auflösung derselben Menge an der Anode. Also:

$$\delta G_1 = - m \left(\frac{\partial F(xy)}{\partial x}\right)_{h_1} \quad \text{und} \quad \delta G_2 = m \left(\frac{\partial F(xy)}{\partial x}\right)_{h_2}$$

und es ergibt sich:

$$E = i \cdot \frac{m}{M} \cdot R \vartheta \ln \left(\frac{h_1}{h_2}\right) \quad .$$

Diese Gleichung gibt einen Weg zur Berechnung der Molekulargewichte der gelösten Metalle, den G. MEYER mit Erfolg beschritten hat. Er fand die Metalle einatomig, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle.
Zn-Amalgam, $ZnSO_4$

t	$1/h_1$	$1/h_2$	E beobachtet	M	E berechnet
11,6	0,003366	0,00011305	0,0419	64,4	0,0416
67,5	0,003366	0,00011305	0,0516	62,5	0,0497
18,0	0,003366	0,00011305	0,0433	63,7	0,0425
18,0	0,003366	0,00011305	0,0415	66,4	0,0425
12,4	0,002280	0,0000608	0,0474	60,9	0,0445
58,2	0,002280	0,0000608	0,0520	64,5	0,0517
0,2	0,002280	0,0000608	0,0452	61,1	0,0426
60,0	0,002280	0,0000608	0,0520	64,8	0,0519

Cd-Amalgam, CdJ_2

16,3	0,0017705	0,00005304	0,0433	112,9
12,6	0,0017705	0,00005304	0,0461	104,7
60,1	0,0017705	0,00005304	0,0562	100,2
13,0	0,0005937	0,00007035	0,0260	113,0
13,3	0,0005937	0,00007035	0,0264	111,4

Pb-Amalgam, Pb-Azetat

21,1	0,001811	0,0005857	0,0143	206,1
18,8	0,0013963	0,0004646	0,0141	202,2

Sn-Amalgam, $SnCl_2$

20,0	0,000792	0,0000800	0,0271	125,3
20,9	0,0005866	0,0001637	0,0153	124,3

Cu-Amalgam, $CuSO_4$

17,3	0,0003874	0,00009587	0,01818	63,3
20,8	0,0004472	0,00016645	0,0124	63,7

Na-Amalgam mit verschiedenen Elektrolyten.

20,2	0,0003325	0,0000953	0,0327	22,2
18,5	0,000282	0,0000982	0,0248	24,5
12,0	0,0002233	0,0001006	0,0174	25,9

Diese Messungen[1]) wurden von TH. W. RICHARDS und LEWIS[2]) bestätigt. Sie berechneten die E.M.K. unter der Voraussetzung, daß die gelösten Metalle einatomig seien und fanden folgende Zahlen:

Tabelle.

Cadmium-Amalgame

h_1	h_2	h_1/h_2	t	E gefunden	E berechnet
1/27	1/81	3	30	0,0147	0,0143
1/9	1/27	3	30	0,0147	0,0143
1/3	1/9	3	30	0,0147	0,0143
—	—	—	0	0,0132	0,0129
1	1/3	3	30	0,0146	0,0143
—	—	—	0	0,0131	0,0129
3	1	3	30	0,0147	0,0143

Zink-Amalgame

h_1	h_2	h_1/h_2	t	E gefunden	E berechnet
1	1/9	9	30	0,0289	0,0286
—	—	—	0	0,0261	0,0258
1/3	1/27	9	30	0,0292	0,0286
—	—	—	0	0,0263	0,0258
1/3	1/9	3	30	0,0143	0,0143
—	—	—	0	0,0128	0,0129
1/9	1/27	3	30	0,0152	0,0143
—	—	—	0	0,0137	0,0129

Die Natur des Anions, wie der Absolutwert der Konzentration des Elektrolyten muß nach der Formel ohne Einfluß sein auf die E.M.K. Das haben die Forscher gleichfalls bewiesen:

[1]) G. MEYER, Ztschr. f. phys. Chem. 7. 477. 1891.
[2]) TH. W. RICHARDS und LEWIS, Ztschr. f. phys. Chem. 28. 1. 1898.

Tabelle.

Elektrolyt	h_1	h_2	t	E
1/1 n $CdSO_4$ . . .	1	1/9	30	0,0293
0,1 n $CdSO_4$ . . .	1	1/9	30	0,0292
1/1 n CdJ_2	1	1/9	30	0,0292

Spätere Messungen ergaben, daß unter 0,01 g-Atom pro Liter die Formeln streng galten zwischen 0° und 30° bei Versuchen, die auf rund 0,01 Millivolt genau waren. Darüber geben Tl, In, Cd zu hohe, Pb, Sn, Zn zu niedere Werte.[1])

Diese Bestätigung hat Cady[2]) durch den Nachweis erweitert, daß auch die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten überhaupt, sowie des für ihn benutzten Lösungsmittels gemäß der Formel belanglos ist für die E.M.K.

Tabelle.

Metall	Lösungsmittel	Konzentration der Lösung	Konzentration der Amalgame 1	2	t	E berechnet	gefunden
Zn	Wasser	100	1,138	0,0977	17	0,0308	0,0290
Zn	,,	10	1,138	0,0977	17	0,0308	0,0290
Zn	Alkohol	10	1,138	0,0977	17	0,0308	0,0290
Zn	,,	120	1,138	0,0977	17	0,0308	0,0290
Zn	Pyridin	etwa 50	1,138	0,0977	18	0,0310	0,0291
Ca	,,	gesätt. CaJ_2	0,11	0,0546	20	0,0088	0,0188
Ca	Alkohol	gesätt. $CaCl_2$	0,11	0,0546	20	0,0088	0,0191

In dieser Tabelle stimmen die Ergebnisse bei Calcium ebensowenig zur Formel, wie die bei den Alkalimetallen ihr sich gefügt hatten. Man fände aus den Bestimmungen etwa halb so große Atomgewichte, als man sie finden sollte. Das rührt daher, daß eine der Giltigkeits-Voraussetzungen der Formel: verschwindende Verdünnungswärmen, nicht mehr erfüllt ist. Denn die Verdünnungswärmen sind bei diesen Amalgamen noch recht erheblich. Daher rührt es auch, daß Ramsay aus den Dampfdruckmessungen an Alkalimetallamalgamen viel zu kleine Molekulargewichte erhielt.[3]) In solchem Fall muß die Dampfdruckformel versagen.

B. Ketten mit einem Elektrolyten und Gegeneinanderschaltung.

Schaltet man zwei Elemente einander entgegen, wovon das eine sich nur durch seine Elektrolytkonzentration vom anderen unterscheidet, so erhält man eine stromliefernde Kombination, worin keine Überführung von Einfluß ist. Solche „Konzentrationsketten ohne Überführung" hat v. Helmholtz zuerst erforscht. Auch hier wieder fallen die Glieder in der allgemeinen Formel weg bis auf die δG und man erhält:

$$- E_1 = (\delta G_1 + \delta G_2)_{h_1}$$

für das eine und einen entsprechenden Ausdruck für das andere Element. Es wird also, wenn man $\delta G_1 + \delta G_2 = \delta G$ setzt, die E.M.K. der ganzen Kombination:

[1]) Vgl. auch Richards, Ztschr. f. phys. Chem. 72. 198. 1910.
[2]) Cady, Journ. phys. chemistry. 2. 551. 1899.
[3]) W. Ramsay, Ztschr. f. phys. Chem. 3. 359. 1889.

$$E = E_2 - E_1 = \delta G_{h_1} - \delta G_{h_2} \quad .$$

Die angeführten Indizes deuten die Konzentration des Elektrolyten in den Zellen an. Daher wird:

$$E = \int_{h_2}^{h_1} \frac{d}{dh}(\delta G)\, dh \quad .$$

Allgemeiner noch ist der Fall, daß Elektrolytkonzentration und Lösungsmittel verschieden sind. Er ist zuerst von A. H. Bucherer[1]) untersucht. Man erhält:

$$\frac{E}{m} = \left(\frac{\partial F(xy)}{\partial x}\right)_{h_1} - \left(\frac{\partial F(xy)}{\partial x}\right)_{h_2} \quad ,$$

worin nun die h sich auf die beiden nach Konzentration und Lösungsmittel verschiedenen Elektrolytlösungen beziehen.

Koexistieren die Lösungen für die Konzentrationen ${}_0h_1$ und ${}_0h_2$, so ist die Arbeitsfähigkeit Null, daher:

$$0 = \left(\frac{\partial F(xy)}{\partial x}\right)_{0h_1} - \left(\frac{\partial F(xy)}{\partial x}\right)_{0h_2}$$

und man erhält durch Vereinigung mit der Dampfdruckgleichung von Helmholtz:

$$\frac{E}{m} = r_2 \vartheta \int_{{}_0h_2}^{h_2} \frac{1}{h} \cdot \frac{d}{dh}(ln\, p_2)\, dh - r_1 \vartheta \int_{{}_0h_1}^{h_1} \frac{1}{h} \cdot \frac{d}{dh}(ln\, p_1)\, dh \quad .$$

Darin sind die p die Dampfdrucke der Lösungsmittel über den Lösungen und die r die „Dampfkonstanten", jeweils gleich R : Molekulargewicht.

Man kann nun hier solche Lösungen wählen, die die Anwendung der Cantorschen Formel gestatten. Ist φ_0 die freie Energie von 1 g Anhydrid, φ_1 die von 1 g Hydrat (das Hydrat muß das erste nächst dem Anhydrid, also „benachbart" sein), q_1 der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels (1), P_1 der Dampfdruck des Hydrats (1), p_1 der Dampfdruck des Lösungsmittels über der Lösung (1), so ist:

$$\left(\frac{\partial F(xy)}{\partial x}\right)_1 = \varphi_0 + \frac{1}{a_1}\left(\beta_1 r_1 \vartheta\, ln \frac{P_1}{p_1} - l_1\left(1 - \frac{\vartheta}{\vartheta_1}\right) + \left(c_1 \vartheta\, ln \frac{\vartheta}{\vartheta_1}\right)\right) \quad ,$$

wobei:

$$\varphi_1 = a_1 \varphi_0 + \beta_1 \varphi_1 - \beta_1 r_1 \vartheta\, ln \left(\frac{q_1}{P_1}\right) \quad .$$

Die E.M.K. wird dann:

$$\frac{E}{m} = \frac{l_2}{a_2} - \frac{l_1}{a_1} - \vartheta\left(\frac{l_2}{a_2 \vartheta_2} - \frac{l_1}{a_1 \vartheta_1} + ln \left(\frac{P_1}{p_2}\right)^{\frac{\beta_2 r_2}{a_2}} \left(\frac{p_1}{P_1}\right)^{\frac{\beta_1 r_1}{a_1}} \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_2}\right)^{\frac{c_2}{a_2}} \left(\frac{\vartheta_1}{\vartheta}\right)^{\frac{c_1}{a_1}}\right) \quad .$$

Bei Sättigung beider Lösungen mit ihren Hydratstufen wird:

$$\vartheta = \vartheta_1 = \vartheta_2$$

und man bekommt:

---

[1]) A. H. Bucherer, Chem. Ztschr. 4. Jan. 1896. Priorität und Diskussion: Luther, Ztschr. f. phys. Chem. 19. 529. 1896; 22. 85. 1897; 26. 170. 1898. — A. H. Bucherer, ebenda, 20. 328. 1896; 22. 590. 1897.

$$\frac{E}{m} = -\vartheta \ln \left(\frac{P_2}{p_2}\right)^{\frac{\beta_2 r_2}{a_2}} \left(\frac{p_1}{P_1}\right)^{\frac{\beta_1 r_1}{a_1}}.$$

Wird $\beta_1 = \beta_2$, z. B. bei Koexistenz beider Lösungen mit Anhydrid, so wird wieder die Arbeit und damit $E = 0$.

H. C. Jones[1]), R. Luther[2]) und L. Kahlenberg[3]) maßen derartige Ketten. Die Versuche des letzteren sind interessant, weil er viele Salze in organischen Lösungsmitteln zu gut leitenden Lösungen auflösen konnte, obwohl die Ausgangsmaterialien gut getrocknet waren. So stellte er 0,1 normale $AgNO_3$-Lösungen in Methyl-, Äthyl-, Allyl-, Benzyl- Alkohol, Azeton, Azetonitril, Benzonitril, Anilin, Methyl-, Dimethylanilin, o-Toluidin, Xylidin, Propyl-, Butyl-, Monobenzyl-, Amylamin, Pyridin, Chinolin, Piperidin, Äthylcyanazetat her und konnte z. T. aus diesen Lösungen durch Zn, Mg, Cd, Tl, Pb, Cu das Ag verdrängen. Wenn nun auch die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration in diesen Lösungen öfters abnorm war, so sind doch die Schlüsse Kahlenbergs, daß die Molekulargewichte (aus Dampfdrucken und Gefrierpunkten bestimmt) mit der Dissoziationstheorie in Widerspruch ständen, unzulässig. Denn Kahlenberg hat die Messungen an z. T. sehr konzentrierten Lösungen vorgenommen und daselbst kann man aus den Depressionen gar nichts mehr schließen. Es sind also gar keine Molekulargewichte, die er berechnet hat.

Gut durchgearbeitete Beispiele für die einfacheren, nur in der Konzentration, nicht im Lösungsmittel verschiedenen Elemente sind das Kalomelelement, das Helmholtz behandelt hat, und der Bleiakkumulator, worüber man wertvolle Studien vor allem Dolezalek[4]) verdankt.

Im Kalomelelement findet der Vorgang statt:

$$Zn + Hg_2Cl_2 = ZnCl_2 + 2Hg \quad .$$

Weil in beiden Elementen die Metalle und der Depolarisator dieselbe Massenänderung erfahren, so ist einfach:

$$\delta G = m \cdot \frac{\partial F(xy)}{\partial x} \quad ,$$

daher:

$$E = m \int_{h_2}^{h_1} \frac{d}{dh} \left(\frac{\partial F(xy)}{\partial x}\right) dh \quad ,$$

und bei Einführung des Dampfdrucks:

$$E = m \cdot r \vartheta \int_{h_1}^{h_2} \frac{1}{h} \cdot \frac{d}{dh} \ln p \cdot dh \quad .$$

Helmholtz gab den Dampfdruck durch eine quadratische Funktion wieder und fand zwischen 17,7° und 21° und $h_1 = 1{,}25$, $h_2 = 1/9{,}1992$ eine E.M.K. von 0,11648 bis 0,11428 an Stelle von 0,11579 bis 0,11455, wie die Berechnung nach verschiedenen Interpolationsverfahren ergab.

Mißt man die E.M.K. eines Elements mit Überführung und die der Doppelkette ohne Überführung, so folgt, worauf J. Moser zuerst hinwies, daß der Quotient der beiden unmittelbar die Überführungszahlen liefert. Das

[1]) H. C. Jones, Ztschr. f. phys. Chem. **14**. 346. 1894.
[2]) R. Luther, Ztschr. f. phys. Chem. **19**. 529. 1896.
[3]) L. Kahlenberg, Journ. of phys. chem. **3**. 379. 1899.
[4]) Vgl. auch F. Dolezalek und K. Finckh, Ztschr. f. anorg. Chem. **50**. 82. 1906.

gilt streng, wenn die letzteren konstant sind. Dann ist:

$$k = \frac{E_{II}}{E} \quad \text{und} \quad k' = \frac{E_I}{E} \quad .$$

Die E_I und E_{II} beziehen sich dabei auf die Konzentrationselemente I. und II. Art. MOSER erhielt für $ZnCl_2 + 100 H_2O$ gegen $ZnCl_2 + 750 H_2O$ das Verhältnis der E_I/E zu 0,0365 : 0,0516, also 0,71 im Einklang mit HITTORF. War die zweite Lösung statt mit 750 mit $800 H_2O$ bereitet, so ergab sich 0,64 gegen 0,636 nach HITTORF und 0,65 nach KOHLRAUSCH. Es handelt sich hier also um einen sehr brauchbaren Weg zu den Überführungszahlen.[1]) Ähnliche Messungen haben GODLEWSKY[2]) und LEHFELDT[3]) angestellt.

Den Akkumulator behandeln wir wegen seiner Wichtigkeit a. a. O. eingehender. Hier ändert sich die Menge des Lösungsmittels wie des Gelösten beim Stromdurchgang, denn ein Äquivalent Wasser entsteht und ein Äquivalent H_2SO_4 verschwindet. Sind die bez. Äquivalente m_2 und m_1, so wird:

$$\delta G = -m_1 \frac{\partial F(xy)}{\partial x} + m_2 \frac{\partial F(xy)}{\partial y}$$

und Gegenschaltung zweier Akkumulatoren mit den Konzentrationen h_1 und h ergibt:

$$E = -m_1 \int_{h_2}^{h_1} \frac{d}{dh}\left(\frac{\partial F(xy)}{\partial x}\right) dh + m_2 \int_{h_2}^{h_1} \frac{d}{dh}\left(\frac{\partial F(xy)}{\partial y}\right) dh \quad .$$

Setzt man $m_1/h = \eta$, so wird, wie DOLEZALEK auch fand:

$$E = r\vartheta\left(m_2 ln \frac{p_2}{p_1} + \eta_2 ln\, p_2 - \eta_1 ln\, p_1 + \int_{\eta_2}^{\eta_1} ln\, p\, d\eta\right) .$$

DOLEZALEK fand die

Tabelle.

Dichte der Säure	H_2SO_4 %	$y:x$	E Volt berechnet	E Volt gefunden
1,496	58,37	69,88	2,27	2,29
1,415	50,73	95,16	2,18	2,18
1,279	35,82	175,58	2,05	2,05
1,140	19,07	415,80	1,93	1,94
1,028	3,91	2408,4	1,83	1,82

Umwandlungstemperaturen.

Zusammenhang mit heterogenen Gleichgewichten.

Man kann die Konzentrationsketten ohne Überführung dazu verwenden, Umwandlungspunkte zu bestimmen, indem man zwei Konzentrationen wählt, wovon die eine der Sättigung an der einen Phase entspricht, worauf sich der Umwandlungspunkt bezieht. Diese Anwendung hat VAN T'HOFF gemacht und COHEN[4]). Anläßlich der Normalelemente haben wir diesen Fall schon behandelt.

---

[1]) J. MOSER, Wiener Ber. **92.** 652. 1885.

[2]) GODLEWSKY, Extrait du bull. de l'acad. des sciences de Cracovie. 146. 1902.

[3]) LEHFELDT, Ztschr. f. phys. Chem. **35.** 257. 1900.

[4]) VAN T'HOFF und COHEN, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 53. 1894; **16.** 453. 1895.

Ist z. B. in einem CLARK-Element t die Umwandlungstemperatur des festen Hydrats und ϑ die beliebige Versuchstemperatur, ist ferner die eine Lösung an Hydrat gesättigt, die andere nicht, so gilt für

$$\vartheta < t: \quad E_1 = m\left(\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{h_1} - \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_h\right) \quad ,$$

$$\vartheta > t: \quad E_2 = m\left(\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{h_2} - \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_h\right) \quad .$$

Dabei sei h die Konzentration der ungesättigten, h_1 und h_2 die der gesättigten Lösungen, die mit den Hydraten 1 und 2 koexistieren. Für die Umwandlungstemperatur muß die Arbeit Null sein:

$$\vartheta = t \text{ ergibt: } \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{h_1} = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{h_2} \quad \text{und} \quad E_1 - E_2 = 0 \quad .$$

D. h. die E.M.K. geht stetig durch den Umwandlungspunkt und nur der Temperaturkoeffizient springt, wie das schon aus den bei der Besprechung der Normalelemente gegebenen Formeln hervorgeht.

COHEN und BREDIG[1]) haben hierher gehörige Bestimmungen gemacht an der Kette:

$HgHg_2SO_4$ / gesättigte Lösung in Gegenwart festen $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ / ungesättigte Lösung von Na_2SO_4 / $Hg_2SO_4 \cdot Hg$

und fanden folgende Zahlen:

Tabelle.

	1 n. Na_2SO_4						
t^0 C	20,1	25,4	30,2	35,0	40,0	45,0	
E	7,2	11,2	16,8	22,2	22,5	23,1	Millivolt
	$\frac{\partial E}{\partial \vartheta} = +1,6$			$\frac{\partial E}{\partial \vartheta} = +0,0$			
	0,5 n. Na_2SO_4.						
t^0 C	20,1	25,2	30,1	35,1	40,0	45,0	
E	14,3	18,7	24,1	28,2	28,6	28,7	Millivolt
	$\frac{\partial E}{\partial \vartheta} = 1,35$			$\frac{\partial E}{\partial \vartheta} = +0,14$			
	0,25 n. Na_2SO_4.						
t^0 C	20,1	25,1	30,0	35,0	40,1	45,0	
E	21,1	25,7	31,4	35,8	36,7	37,1	Millivolt
	$\frac{\partial E}{\partial \vartheta} = 1,4$			$\frac{\partial E}{\partial \vartheta} = +0,3$			

vgl. auch HgO, s. oben OSTWALD und COHEN, l. c.

In derselben Weise hat die COHENsche Schule die Umwandlungspunkte von Metallen untersucht in den zahlreichen Arbeiten über die Metastabilität unserer Metallwelt. COHEN und VAN EIJK[2]) stellten die Umwandlung weißen

[1]) E. COHEN und G. BREDIG, Ztschr. f. phys. Chem. 14. 537. 1894.
[2]) E. COHEN und VAN EIJK, Ztschr. f. phys. Chem. 30. 601. 1899.

Zinns in graues unterhalb +20° fest. BERTHELOT[1]) maß die E. M. K. zwischen verschiedenen Allotropen des Silbers. Von besonderem Interesse ist hierbei auch die Beziehung des Umwandlungselements zur Reaktionsgeschwindigkeit. Sie hat zuerst VAN'T HOFF hervorgehoben. Die in einem solchen Element pro Zeiteinheit umgewandelte Menge Stoff ist ein Maß für die elektrochemische Reaktionsgeschwindigkeit. Sie ist also hier anders definiert als sonst, wo man sich auf die Volumeinheit bezieht. Das hätte jedoch in diesen heterogenen Systemen wenig Zweck. Der Umsatz pro Zeiteinheit hängt ab von der Stromstärke und diese wieder von der treibenden Kraft, also der E. M. K. und dem Widerstand, also der Leitfähigkeit. In diesem besonderen Falle also kennt man in berechenbarer Weise die Faktoren der Reaktionsgeschwindigkeit. Trotzdem ist zuzugeben, daß eine befriedigende Theorie der Leitfähigkeit in dem Sinne heute noch nicht vorliegt, daß man den Mechanismus der Stromleitung als geklärt ansehen könnte. Solange die Frage der Ionensolvation nicht beantwortet ist, kann man hier nicht von einem Abschluß sprechen.

4. Elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht.

Die E. M. K. ist ein Maß der nutzbaren Arbeit chemischer Vorgänge. Deshalb kann man die letztere mit ihr messen. Jedoch ist dabei der Nachweis erforderlich, daß die verglichenen Vorgänge auch wirklich thermodynamisch identisch sind. Es ist dafür nicht notwendig, daß der Vorgang auch „in vitro“ durchführbar sei und nicht bloß in der Kette. Sondern nur, daß der Durchführung in vitro grundsätzlich kein Gesetz entgegensteht. Der Unterschied zwischen den beiden Durchführungsarten liegt, wie bekanntlich bei allen erdachten thermodynamischen Vorgängen in der eigentümlichen, meist flächenhaften Lokalisierung derselben, so daß man auch sagen kann, das morphologische kennzeichne den erdachten Vorgang gegenüber dem in vitro.

Man pflegt zwecks Anwendung der Thermodynamik so zu verfahren, daß man den mutmaßlichen Kettenvorgang in vitro nachbildet und seine Arbeitsfähigkeit auf anderem Wege zu ermitteln sucht. Stimmen dann die E. M. K. und diese unabhängig ermittelte Arbeitsfähigkeit nicht überein miteinander, so sieht man die chemische Annahme als unrichtig an und versucht, sie durch eine andere zu ersetzen, die zur Übereinstimmung führt.

So nahmen NERNST und TAMMANN[2]) an, daß im DANIELL-Element die Vorgänge:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

und:

$$CuSO_4 + H_2 = Cu + H_2SO_4$$

den Strom liefern. Sie bestimmten die maximale Arbeit der Vorgänge durch Messung der entsprechenden Gleichgewichtsdrucke zwischen H_2, Metall, Sulfat und Säure. Allerdings ist es nicht ganz sicher, ob sie wirklich Gleichgewichtszustände gemessen haben. Sie fanden so z. B. die H_2-Drucke bei

H_2SO_4	$ZnSO_4$ (g-äq./liter)	
0,13	1,3	18 Atm.
0,11	1,2	23,5
0,29	1,7	25,6
0,20	0,36	57,0
0,35	1,15	29
0,34	1,16	40,2

[1]) BERTHELOT, Compt. rend. 132. 732. 1901.
[2]) W. NERNST und G. TAMMANN, Ztschr. f. phys. Chem. 9. 1. 1892.

Im Gültigkeitsbereich des Gasgesetzes läßt sich nach van t'Hoff[1]) eine **Beziehung ableiten zwischen der E. M. K. und der Gleichgewichtskonstante.** Sie ist für die ganze Chemie von größter Wichtigkeit.

Kann man von Volumänderungen absehen, so läßt sich in:

$$-E = \sum_z \frac{1}{k_z} \frac{\partial F}{\partial n_z}$$

der Differentialquotient als nur von der Konzentration h_z abhängig ansehen, wenn verdünnte Lösungen vorliegen, und von der Temperatur. Von letzterer allein hängt er dann ab, wenn man Phasen konstanter Zusammensetzung betrachtet.

Im Gleichgewicht sei die Konzentration $_0h$, dann ist die Arbeit, also auch:

$$\frac{1}{k_z}\left(\frac{\partial F}{\partial n_z}\right)_{_0h_z} = 0 \quad ,$$

oder:

$$-E = \sum_z \frac{1}{k_z}\int_{_0h_z}^{h_z} \frac{d}{dh}\left(\frac{\partial F}{\partial n_z}\right)\cdot dh \quad .$$

Die Phasen konstanter Zusammensetzung sind von der Konzentration unabhängig in ihrer Änderung, fallen also aus der Betrachtung heraus. Die Änderung des Salzgehalts der Lösungen wird erhalten in der Gleichung:

$$\frac{d}{dh}\left(\frac{\partial F(xy)}{\partial x}\right) = i\cdot\frac{M_0}{M}\cdot\frac{1}{h} \quad .$$

Da $R = r \cdot M_0$ und $\frac{1}{k_z M_z} = m_z$, so wird:

$$E = R\vartheta \cdot ln\left(\frac{_0h_1}{h_1}\right)^{i_1 m_1}\left(\frac{_0h_2}{h_2}\right)^{i_2 m_2}\ldots = -R\vartheta\cdot\sum \nu\, ln C + R\vartheta\, ln K \quad .$$

Dies ist die Grundgleichung, deren man sich sehr häufig bedient, um mittelbar aus Messungen der E. M. K. die Lage chemischer Gleichgewichte zu bestimmen. Knüpffer[2]) maß das Gleichgewicht:

$$TlCl + KCNS\,aq = TlCNS + KCl\,aq \quad .$$

Die beiden Tl-Salze haben nahe dieselbe Löslichkeit, wie Noyes und Abbot fanden. Knüpffer maß die Gleichgewichtskonstante zuerst chemisch und fand:

t	k = (Cl) : (CSN)
39.9⁰	0,85
20,0	1,24
0,8	1,74

Verschiebt man das Konzentrationsverhältnis derart, daß es zuerst unterhalb, dann oberhalb des dem Gleichgewicht entsprechenden zu liegen kommt, so muß die E. M. K. dazwischen durch Null gehen. Das betreffende Element muß also die Pole dabei wechseln. In der einen unten wiedergegebenen Versuchsreihe liegt ein Beispiel dafür vor:

---

[1]) J. H. van t'Hoff, Arch. néerl. **20.** 293. 1886.
[2]) C. Knüpffer, Ztschr. f. phys. Chem. **26.** 255. 1898.

t	E_1 berechnet	E_1 gefunden	E_2 berechnet	E_2 gefunden	(Cl) : (CSN)	
39,9	0,6	1,0	−15,3	−14,1	0,83	1,50
20,0	9,8	10,5	−5,2	−4,8	0,84	1,52
0,8	17,1	17,5	2,7	3,7	0,84	1,55

Zum Vergleich mit den Verhältnissen der Konzentrationen ist die letzte Kolumne beigesetzt.

A. Findlay[1]) maß die Reaktion:

$$PbSO_4 + 2NaJ = PbJ_2 + Na_2SO_4$$

und fand die Gleichgewichtskonstante bei 25° zu 0,25—0,30. Deshalb ließen sich die E. M. K. der Kombination:

$$Pb/PbJ_2/NaJ\ \text{gelöst}/Na_2SO_4\ \text{gelöst}/PbSO_4/Pb$$

für diese Temperatur und verschiedene Konzentrationsverhältnisse berechnen. So fand sich:

Tabelle.

$(NaJ)^2 : (Na_2SO_4)$	E Volt berechnet	E Volt gefunden
0,1103	0,0105	0,010
0,1060	0,0025	0,002
0,02942	0,0274	0,028
0,05496	0,0194	0,020

Haber und Russ[2]) bearbeiteten die Kette:

$$Pt \frac{\text{Chinon}}{\text{Hydrochinon}} / H_2,\ Pt\ .$$

Das Chinon war in alkoholischer Schwefelsäure gelöst und die Reaktion:

$$C_6H_4O_2 + H_2 = C_6H_4(OH)_2$$

wurde als stromliefernd angenommen. Die E. M. K. blieb in der Tat dieselbe, wie weit auch die Konzentration von Chinon + Hydrochinon verändert wurde, wenn nur ihr relatives Verhältnis erhalten blieb. Das ist nun hier leicht zu erzielen durch Auflösen von Chinhydron, das sich in gleiche Molzahlen Hydrochinon und Chinon spaltet, wenn man es löst.

Tabelle.

Chinhydron	E Volt
0,0031	0,7405
0,0062	0,7415
0,0125	0,7420
0,025	0,7425
0,05	0,7425

Läßt man die Konzentration des Hydrochinons immer konstant und ändert die des Chinons von Versuch zu Versuch immer aufs doppelte, so sollte die Dif-

[1]) A. Findlay, Ztschr. f. phys. Chem. 34. 409. 1900.
[2]) F. Haber und R. Russ, Ztschr. f. phys. Chem. 47. 257. 1904.

ferenz der E. M. K. immer 0,0089 betragen. Wie nahe dies erreicht wird, zeigt die Tabelle.

Tabelle.

Chinon	Hydrochinon	E Volt	Differenz
0,0031	0,1	0,7053	
			0,0093
0,0062	0,1	0,7146	
			0,0077
0,0125	0,1	0,7223	
			0,0084
0,025	0,1	0,7307	
			0,0095
0,05	0,1	0,7402	
		Mittel	0,0087

Naumann[1]) versuchte, die Zerfallskonstante des Cyanwasserstoffs auf elektrischem Wege zu ermitteln, stieß aber auf verwickelte Verhältnisse.

Bodenstein und Geiger[2]) berechneten aus Messungen von Dolezalek[3]) die Gleichgewichtskonstante für die HCl-Umlagerung nach:

$$2HCl = H_2 + Cl_2 \quad .$$

Bei 30° fand sich:

Tabelle.

p mm HCl	$pH_2 = pCl_2$ mm	E Volt	log k
0,24	750	1,190	−32,58
0,69	750	1,147	−32,25
134,00	621	1,005	−32,26
189,00	566	0,999	−32,36
313,00	442	0,981	−32,41
337,00	415	0,974	−32,33
		Mittel	−32,37

Danach wären bei dieser Temperatur und Atmosphärendruck $6,6 \cdot 10^{-15}$ Proz. HCl zerfallen in die Elemente. Man kann somit durch Messung der E. M. K. das Gebiet der Meßbarkeit chemischer Gleichgewichte gewaltig ausdehnen. Das ist durch dieselben beiden Forscher auch geschehen für die HBr-Umlagerung. Es wurde gefunden:

Tabelle.

p mm HBr	p mm Br_2	p mm H_2	E Volt	log k
12,00	0,682	742,5	0,573	−18,48
2,25	1,509	753,6	0,625	−18,49
1,19	1,448	760,6	0,636	−18,31
			Mittel	−18,43

Danach sind bei 30° rund $6 \cdot 10^{-8}$ Proz. HBr in die Elemente zerfallen bei Atmosphärendruck.

Die Untersuchung der Reaktion:

$$2AgJ + H_2 = 2HJ + 2Ag$$

---

[1]) C. Naumann, Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 199. 1910.
[2]) M. Bodenstein und A. Geiger, Ztschr. f. phys. Chem. **49**. 70. 1904.
[3]) F. Dolezalek, Ztschr. f. phys. Chem. **26**. 321. 1898.

durch DANNEEL[1]) dagegen lieferte keine befriedigenden Ergebnisse, vielleicht wegen der Unbeständigkeit des HJ. Das Element:

$$Ag, AgJ + HJ / HJ, H_2, Pt$$

nämlich fügte sich nicht den Erwartungen.

Es liegen noch zahlreiche andere Untersuchungen auf diesem Gebiete vor, die zur Bestätigung der VAN T'HOFFschen Formel herangezogen werden können. Sie werden bei den Einzelpotentialen behandelt.

Grundsätzlich wichtig ist hier noch die LUTHERsche Beziehung zwischen verschiedenen Oxydationsstufen und ihrer freien Energie.[2])

Nennt man die verschiedenen Stufen N, M und H, worin H die höchste, M die mittlere, N die niederste ist, so folgt, daß die freie Energie beim Übergang von N in M sich ändert um:

$$\delta F_{N-M} = \delta U_{N-M} - \vartheta (S_M - S_N - R \ln C_M)$$

und für den Übergang von N in H:

$$\delta F_{N-H} = \delta U_{N-H} - \vartheta (S_H - S_N - R \ln C_H) \quad .$$

Der Übergang von der mittleren in die höchste liefert:

$$\delta F_{M-H} = \delta U_{M-H} - \vartheta \left(S_H - S_M - R \ln \frac{C_H}{C_M}\right) \quad .$$

Da nach dem I. Hauptsatz jedenfalls gilt:

$$\delta U_{N-H} = \delta U_{N-M} + \delta U_{M-H} \quad ,$$

so muß sein:

$$\delta F_{N-H} = \delta F_{N-M} + \delta F_{M-H} \quad .$$

Unterscheiden sich die drei Oxydationsstufen jeweils um den Betrag der Elementarladung e chemisch voneinander, so sind die Arbeiten für die Übergänge von N in M:

$$1 e \varphi_{N-M} \quad ,$$

worin φ_{N-M} der Potentialunterschied ist und für den Übergang von N in H folgt:

$$2 e \varphi_{N-H} \quad .$$

Diese Arbeiten sind jedoch gleich den Abnahmen der freien Energie und deshalb erhält man:

$$- \delta F_{N-M} = e \varphi_{N-M} \quad ,$$

$$- \delta F_{N-H} = 2e \varphi_{N-H} \quad ,$$

$$- \delta F_{M-H} = e \varphi_{M-H} \quad .$$

Daraus ergibt sich für:

$$\varphi_{N-H} = \frac{\varphi_{N-M} + \varphi_{M-H}}{2}$$

oder allgemein, wenn a und b gesetzt wird:

$$\varphi_{N-H} = \frac{a \varphi_{N-M} + b \varphi_{M-H}}{a + b} \quad .$$

---

[1]) H. DANNEEL, Ztschr. f. phys. Chem. **33**. 415. 1900.

[2]) R LUTHER und D. R. WILSON, Ztschr. f. phys. Chem. **34**. 489. 1900; **36**. 385. 1901.

Danach liegt das Potential für den unmittelbaren Übergang der niedersten in die höchste Oxydationsstufe grundsätzlich immer irgendwo zwischen den Potentialen für die beiden Stufen. Änderung der Konzentrationen ändert die Potentialdifferenzen, wie unsere früheren Gleichungen zeigen, in angebbarer Weise, sobald man die Gesetze für Gase oder verdünnt gelöste Stoffe einführen darf.

Für chemisches Gleichgewicht muß man natürlich Gleichheit der drei Potentialdifferenzen bekommen. Hat man also drei Stufen und vergleicht man Lösungen, die hinsichtlich dieser Stufen miteinander im Gleichgewicht sind, so müssen dieselben Potentialdifferenzen herauskommen, einerlei, was man für Elektroden nimmt, wenn diese nur unangreifbar sind. Das trifft in der Tat zu, denn Luther fand:

Kupfer	0,592—0,593 Volt
Platin	0,592—0,593
Gold	0,593
Silber	0,593
Quecksilber . . .	0,594

falls Lösungen von Cupri- und Cuprosalzen, die mit Cu selbst im Gleichgewicht waren, benützt wurden.

Die quantitative Prüfung der Lutherschen Formeln hängt von der Genauigkeit ab, womit man Ionenkonzentrationen bestimmen kann, und ist unter der Voraussetzung, daß letzteres befriedigend möglich ist, an mehreren Beispielen erfolgreich durchgeführt worden.

Vorausberechnung elektromotorischer Kräfte aus rein thermischen Angaben.

Dafür gibt es heute zwei Wege: Für kondensierte Systeme und für gasförmige das Wärmetheorem von Nernst. Für gasförmige Systeme die Theorie der Gasreaktionen von Trautz.

a) **Kondensierte Gleichgewichte.**

1. Die Grundgleichungen an Hand der beiden Hauptsätze der Thermodynamik.

Als kondensierte Gleichgewichte kann man die Endzustände derjenigen Ketten betrachten, worin nur reine flüssige oder feste Stoffe enthalten sind aber Gase und Lösungen keine Rolle spielen.

Die maximale Arbeit bei der Stromlieferung durch solche Ketten ergibt wie immer der II. Hauptsatz zu:

$$A = - \vartheta \cdot \int \frac{U d \vartheta}{\vartheta^2} + I \vartheta \quad .$$

Die Wärmetönung U muß demnach in ihrer Temperaturabhängigkeit bekannt sein und man muß die Integrationskonstante des II. Hauptsatzes: I kennen für das betrachtete System.

Die erste Frage wird genähert gelöst durch die Neumann-Koppsche Beziehung, die behauptet, daß die Molarwärmen der festen und flüssigen Stoffe bei ausreichend tiefen Temperaturen sich additiv aus Atomwärmen zusammensetzen. Da die Temperaturabhängigkeit von U nach dem I. Hauptsatz nur herrührt von der Verschiedenheit der stöchiometrischen Molarwärmensumme für

die Ausgangs- und Endstoffe einer Reaktion, so erhält man im Gültigkeitsbereich der NEUMANN-KOPPschen Regel temperaturunabhängige Wärmetönung und es wird:

$$A = U_0 + I\vartheta \quad .$$

Macht man also eine zunächst hypothetische Aussage über den Betrag von I, so hat man nur für die Abweichungen von der NEUMANN-KOPPschen Beziehung eine geeignete empirische Funktion einzuführen, um formal zur Übereinstimmung mit der Erfahrung kommen zu können. Der Beweis für die Richtigkeit der Annahme über I wird um so schärfer ausfallen, je einfacher und allgemeiner die empirische Funktion sein wird. Auf jeden Fall wird seine Bewertung abhängen von dieser Funktion. Diese hohe Wichtigkeit der Annahmen über die spezifischen Wärmen ist für alles folgende grundlegend. Die Entscheidung über das NERNSTsche Theorem hängt von der Bewertung der Unsicherheit dieser Annahmen ab.

2. Die Grundgleichungen an Hand des NERNSTschen Theorems.

Das NERNSTsche Theorem in der Fassung von 1906[1]) behauptet, daß nicht nur, wie Extrapolation des II. Hauptsatzes auf $\vartheta = 0$ fordert:

$$A = U \text{ bei } \vartheta = 0 \quad ,$$

sondern auch noch:

$$\lim \frac{dA}{d\vartheta} = \lim \frac{dU}{d\vartheta} = 0$$

bei festen und flüssigen reinen Stoffen. VAN T'HOFF[2]) und RICHARDS[3]) hatten vorher die Frage schon so weit geführt, daß diese Folgerung sogleich sehr allgemeinen Anklang fand, um so mehr, als HABER nach ihnen, aber 2 Jahre vor NERNST, den gleichen Gedanken aussprach, zu behandeln vor hatte, dann aber wieder überging.[4]) Endlich enthält es möglicherweise den richtigen Kern des BERTHELOTschen troisième principe.

Die angeführte Gleichung kann nur gelten, wenn für feste und flüssige reine Stoffe:

$$I = 0$$

und ferner müssen die konstanten Glieder der Molarwärmen Null sein, d. h. die spezifische Wärme fester und flüssiger reiner Stoffe muß bei $\vartheta = 0$ streng Null sein:

$$C_{v\,\text{fest, flüssig}, \vartheta = 0} = 0 \quad .$$

Die NEUMANN-KOPPsche Beziehung trifft dann natürlich zu, wenn die spezifischen Wärmen einzeln Null werden. Endlich ergibt sich, daß in unmittel-

[1]) W. NERNST, Göttinger Nachr. 1906. Heft 1; Berliner Akad. Ber. Phys.-math. Kl. 20. Dez. 1906.

[2]) Vgl. J. E. TREVOR, Journ. of phys. chem. **9.** 269. 1905; Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 764. 1906.

[3]) TH. W. RICHARDS, Jahrb. f. Elektrochem. **9.** 245. — J. M. BELL, Journ. of phys. chem. **9.** 381. 1905; Jahrb. f. Elektrochem. **11.** 308. 1907.

[4]) F. HABER, Thermodynamik technischer Gasreaktionen. Oldenbourg. München. 1904.

barer Nähe der Temperaturen, wo Wärme U und Arbeit A zusammenfallen, ihr Verlauf spiegelbildsymmetrisch sein muß, gespiegelt an der Fortsetzung der Geraden, auf der U und A zusammenfielen, also, bei Annahme eines quadratischen Glieds:

$$U = U_0 + \sum \nu b \vartheta^2$$

$$A = A_0 - \sum \nu b \vartheta^2 \quad .$$

Implizite macht das Theorem Voraussetzungen, wie sie auch der Quantentheorie zugrunde liegen. Eine neuere allgemeinere Fassung des Theorems behandeln wir hier nicht (vgl. M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik. 4. Aufl. Veit & Comp.).

3. Berechnungen der E.M.K. kondensierter Elemente aus Nernsts Theorem.

Das Element Pb—J_2 fest entspricht der Reaktion:

$$Pb + 2\,J_{fest} = PbJ_2 + 39800 \text{ cal} \quad .$$

Setzt man empirisch die stöchiometrische Molarwärmensumme zu $6{,}1 \cdot 10^{-4}\,\vartheta$ an, so wird $U = 39800 + 3{,}1 \cdot 10^{-4}\,\vartheta^2$ und $A = 39800 - 3{,}1 \cdot 10^{-4}\,\vartheta^2$. Man erhält für $\vartheta = 290$:

$$E = \frac{39800 - 25}{2 \cdot 23054} = 0{,}863 \text{ Volt} \quad .$$

Die spezifische Wärme ist also fast ohne Einfluß. Man kann E messen, wenn man die Zersetzungsspannung gesättigter PbJ_2-Lösung bestimmt. Denn sie ist gegeben durch:

$$Z_{Pb^{\cdot\cdot}} + Z_{J'} = \frac{0{,}0577}{2} \log c^3 \quad ,$$

wo c die Konzentration = 0,006 Mol/Liter ist und vollkommener Zerfall in die drei Ionen angenommen wird. $Z_{Pb^{\cdot\cdot}} = 0{,}151$ und $Z_{J'} = 0{,}520$ beziehen sich auf normale Lösung. So erhält man $E = 0{,}863$ übereinstimmend mit dem berechneten Wert, für welchen übrigens genaue Zahlen der spezifischen Wärme fehlen[1]).

Brönsted[2]) hat die nutzbare Arbeit der Reaktion:

$$Pb + 2\,AgCl = PbCl_2 + 2\,Ag + 24590 \text{ cal}$$

bestimmt.[3,4,5]) Zur Berechnung der spezifischen Wärmen diente die Einsteinsche Formel unter Zufügung des Magnus-Lindemannschen Anpassungsglieds für $C_p - C_v\ k \cdot \vartheta^{3/2}$, worin k eine anzupassende Konstante ist. In der Einsteinschen Formel wieder wurden die Schwingungszahlen $\beta\nu$ so gewählt, daß möglichst guter Anschluß an die Erfahrung erzielt wurde. So traten acht Konstante in die Formel ein, darunter vier, deren Zahlenwerte in einem engen Bereich zu wählen waren, die Schwingungszahlen, und vier freier wählbare, die k. Da zudem die Form $k \cdot \vartheta^{3/2}$ an sich schon anpassend gewählt war, so ist der überaus vorzügliche Anschluß der Berechnung nach:

---

[1]) W. Nernst, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 254. 1909.
[2]) J. N. Brönsted, Ztschr. f. phys. Chem. **56.** 645. 1906.
[3]) A. Magnus, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 273. 1910.
[4]) F. Pollitzer, Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 5. 1911.
[5]) J. N. Brönsted, Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 754. 1913 (Einwand gegen Pollitzer). — F. Pollitzer, ebenda. **20.** 305. 1914 (Einwände gegen Brönsted).

$$A = U_0 + 3R\vartheta\left(ln\frac{e^{\frac{58}{\vartheta}}-1}{e^{\frac{58}{\vartheta}}} + 4ln\frac{e^{\frac{168}{\vartheta}}-1}{e^{\frac{168}{\vartheta}}} - 3ln\frac{e^{\frac{172}{\vartheta}}-1}{e^{\frac{172}{\vartheta}}} - 2ln\frac{e^{\frac{162}{\vartheta}}-1}{e^{\frac{162}{\vartheta}}}\right)$$
$$- 6,45 \cdot 10^{-5} \cdot \vartheta^{5/2}$$

verständlich:

Tabelle.

ϑ	A beobachtet	A berechnet	Differenz
273,0	11320	11327	+7
289,7	11271	11269	−2
303,5	11220	11220	+0
322,3	11153	11153	0
331,3	11123	11120	−3
340,0	11084	11089	+5
362,0	10983	11008	+25

U. Fischer[1]) maß das Element Ag—J_2, worin der stromliefernde Vorgang Ag + 0,5 J_2 = AgJ + $15060_{\vartheta=300}$ cal [Koref und Braune[2]) Einwand gegen Cohen[3])] sich abspielt. Benützt man für die spezifischen Wärmen eine vereinfachte Nernst-Lindemannsche Formel:

$$C_p = \frac{3R}{2}\left(\frac{\left(\frac{\beta\nu}{\vartheta}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{\vartheta}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{\vartheta}}-1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu}{2\vartheta}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{2\vartheta}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2\vartheta}}-1\right)^2}\right) + k\,\vartheta^{3/2}\ ; \quad \beta = 4\cdot 86 \cdot 10^{-11}\ \text{universell} \quad ,$$

so erhält man beim Einsetzen der Werte für die ν und k, die man passend aus anderen Zahlen abgeleitet hat:

Tabelle.

ϑ	$U\vartheta$	$A\vartheta$	ϑ	$U\vartheta$	$A\vartheta$
0	15165,8	15165,8	140	15107,8	15393,8
20	15152,6	15173,2	180	15100,6	15476,8
40	15135,8	15201,0	220	15092,5	15560,0
60	15124,4	15235,1	260	15084,5	15649,8
80	15119,0	15274,1	300	15074,4	15732,5
100	15114,4	15313,5			

Diese berechneten Zahlen stimmen, wie man sieht, sehr genau auf die bei Zimmertemperatur bestimmten. Soweit die Benützung der konstantenreichen und der Form nach z. T. empirischen Ausdrücke für die spezifischen Wärmen ein Urteil erlaubt, ist hier eine sehr genaue Bestätigung erbracht.

Man kann auch noch recht genäherte Schlüsse ziehen, wenn gesättigte Lösungen nicht sehr löslicher Stoffe vorliegen. Man führt dann die Gesetze der Löslichkeitserniedrigung ein und bedenkt, daß hier die E. M. K. um den aus ihr berechenbaren Betrag verändert sein muß. So kann man auf reine Stoffe umrechnen.

---

[1]) U. Fischer, Ztschr. f. anorg. Chem. **41.**; Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 283. 1912.

[2]) F. Koref und H. Braune, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 818. 1912 (Einwand gegen Cohen).

[3]) Vgl. F. Pollitzer, Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 5. 1911. — E. Cohen, ebenda. **143** (Einwand gegen Pollitzer). — R. Luther, ebenda. 293 (Einwand gegen Cohen). — F. Pollitzer, ebenda. **19.** 513. 1913 (weitere Einwände gegen Cohen).

Das Clark-Element hat Pollitzer[1]) von diesem Standpunkt aus untersucht. Das Element:

$$Zn + Hg_2SO_4 + 7\,H_2O_{fl.} = ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O + 2\,Hg_{fl.}$$

wird erst unterhalb -7^0, dem kryohydratischen Eispunkt, ein kondensiertes System. Bei $\vartheta = 234$ friert das Hg ein, und wenn nun das Theorem unterhalb davon A liefert, so führt von da aufwärts der II. Hauptsatz weiter, da man dann nur noch den Temperaturkoeffizienten nötig hat. Denn beim Schmelzpunkt wird der Unterschied der A zwischen Fest und Flüssig auf die Ausdehnungsarbeit reduziert. Ähnlich verfährt man dann beim kryohydratischen Punkt des Zinksulfats.

Man benützt wieder die genannte Formel von Nernst-Lindemann, die hier wegen des ungedeuteten Aufbiegens der spezifischen Wärme bei Annäherung an den Schmelzpunkt um ein Glied $e^{\frac{\vartheta - \vartheta_1}{r}}$ vergrößert wird, dessen Zahlwert empirisch bestimmt ist, und dabei erweisen sich nach Pollitzer die folgenden Konstanten als zweckmäßig:

Substanz	n_1	β	n_2	β	n_3	β	$k \cdot 10^5$	
Zn	1	235	—	—	—	—	5,4	—
Hg_2SO_4	2	100	1	200	4	1050	—	—
Eis	0,5	166	1	725	2	2500	—	$+\,0{,}045 \cdot e^{\frac{\vartheta - 220}{13}}$
$ZnSO_4 7aq$ . . .	4	184	12	675	—	—	—	$+1{,}1 \cdot e^{\frac{\vartheta - 250}{15}}$
Hg	1	97	—	—	—	—	21	—

Für $\vartheta = 290$ liegt eine Bestimmung der Wärmetönung durch Thomsen[2]) vor mit 77760 cal. Die Schmelzwärmen sind:

$$H_2O = 1436 \text{ [Roth}^{3}\text{)]}$$
$$Hg = 555 \text{ (Pollitzer).}$$

Die Molarwärmen werden zu:

$$H_2O = 18{,}06 \text{ zwischen } 273 \text{ und } 290$$
$$Hg = 6{,}68 \quad ,, \quad 234 \quad ,, \quad 290$$

eingesetzt, womit dann $U_0 = 67310$ cal sich ergibt und $A_{234} = 67000$ cal. Umrechnung auf -7^0 liefert $A = 67100$ und dies ergibt:

$$E_{266} = 1{,}456 \text{ Volt}$$

gegen den von höherer Temperatur extrapolierten Wert:

$$E_{266} = 1{,}456 \text{ Volt} \ .$$

Hat man also Eis als Bodenkörper, so sind A und U nahe gleich, erst bei 234 gehen sie merklich auseinander. Daselbst unterscheiden sie sich nur um 400 cal. Für die Berechnung der umständlichen Ausdrücke für die spezifischen Wärmen hat Pollitzer erleichternde Tabellen berechnet (s. daselbst).

---

[1]) F. Pollitzer, Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem. Mit einem Vorwort von W. Nernst. Stuttgart. Enke. 1912. S. 149. — Siehe auch Ztschr. f. phys. Chem. **74.** 748. 1910; **78.** 374. 1911.

[2]) S. a. F. Pollitzer, Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 5. 1911.

[3]) W. A. Roth, Ztschr. f. phys. Chem. **63.** 441. 1908.

Die Übereinstimmungen sind in den angeführten Fällen sicher recht annähernd vorhanden, aber die vor allem von E. COHEN erforschte Metastabilität der Metalle wird hier vieles weniger glatt erscheinen lassen bei ausführlicherer Untersuchung. Trotzdem und trotz des wenig zwingenden Verfahrens bei den Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärmen hat das Theorem durch seine Allgemeinheit so hohen praktischen Wert, daß man es solange halten wird als möglich. Es ist ja auch sehr wahrscheinlich.

HALLA[1]) hat das Theorem angewendet auf die Reaktionen:

$$Pb + 2\,AgCl = PbCl_2 + 2\,Ag$$

und:

$$2\,Hg + 2\,AgCl = Hg_2Cl_2 + 2\,Ag \quad ,$$

alle Reaktionsteilnehmer als feste Stoffe benützt. Ihre freie Energie wurde durch Messungen an Ketten vom Typus:

$$Ag/AgCl \text{ ges. } Hg_2Cl_2 \text{ ges.}/Hg$$

bestimmt. Messungsergebnisse von BRÖNSTED wurden beigezogen. Das Theorem führt im ersten Falle zu $Q_{18} = 12332$ cal, während THOMSEN 12005 gefunden hatte und die Koeffizienten der spezifischen Wärmen schienen auch mit den Forderungen des Theorems im Einklang. Weniger genau stimmte beim zweiten Beispiel die berechnete Wärmetönung -1386 cal zu der von THOMSEN mit -1920 gemessenen. Die Differenz der spezifischen Wärmen aber stand im Einklang mit der Erfahrung (1,39 gegen 1,34 gef.).

SCHOTTKY[2]) vergleicht 22 Hydratisierungsvorgänge aus der Literatur mit den Forderungen des Theorems, indem er von der Vereinigung von Eis und Anhydrid oder niedrigerem Hydrat ausgeht und in den Gleichungen:

$$Q = Q_0 + \beta\,\vartheta^2 \quad \text{und} \quad A = A_0 - \beta\,\vartheta^2$$

nur β übrig gelassen, die anderen Koeffizienten vernachlässigt hat. Wasser anstatt Eis würde dies wegen der Abnormität der spezifischen Wärme nicht erlauben. Man findet dann:

$$Q - A = 2\,\beta\,\vartheta^2 = 2\,\vartheta\,(C' - C) \quad .$$

Bezieht man sich auf Bindung eines Mols Wasser, so ist $C' - C$ der Unterschied der Molarwärmen von Kristallwasser und Eis, der bei genauer Gültigkeit der THOMSON-Regel verschwinden muß und sich, soweit man vergleichen konnte, mit der Erfahrung leidlich im Einklang erwies.

Messungen spezifischer Wärmen, solche von Hydratationswärmen und von Dampfdrucken an vier Reaktionen ergaben nur teilweise befriedigende Übereinstimmung von Theorie und Erfahrung:

	Thermodynamische Gleichungen nach therm. Messungen berechnet	Aus dem Theorem berechnet.	Aus Dampfdruckmessungen
$CuSO_4 + H_2O = CuSO_4 \cdot H_2O$	$4520 - 0{,}00408 \cdot \vartheta^2$	$A_{78^\circ} = 4010$	= 3860 cal
$K_4Fe(CN)_6 + 3\,H_2O = K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$.	$-130 + 0{,}0044 \cdot \vartheta^2$	$A_{20^\circ} = 240$	= 610 „
$BaCl_2 + H_2O = BaCl_2 \cdot H_2O$	$2216 + 0{,}00244 \cdot \vartheta^2$	$A_{41^\circ} = 2457$	= 2440 „
$BaCl_2 \cdot H_2O + H_2O = BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ . . .	$1610 - 0{,}00180 \cdot \vartheta^2$	$A_{17^\circ} = 1460$	= 1030 „

[1]) F. HALLA, Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 411. 1908.
[2]) H. SCHOTTKY, Ztschr. f. phys. Chem. **64**. 415. 1908.

Immerhin stimmte das Vorzeichen von $Q - A$ mit dem von $C' - C$ immer überein.[1][2])

b) **Homogene Gasgleichgewichte.**

1. Die Grundgleichungen an Hand der beiden Hauptsätze der Thermodynamik. Die Gasketten.

Diese Ketten hat GROVE zuerst untersucht. Sie beruhen auf der adsorbierenden Fähigkeit von Metallen (Palladium, Platin) oder Kohle gegenüber Gasen. Die stromliefernden Vorgänge sind solche zwischen Gasen. Derartige Reaktionen aber sind theoretischer Beherrschung mehr zugänglich als andere und deshalb von größter Wichtigkeit. Allerdings müssen sie ausreichend umkehrbar erfolgen, damit man die Theorie, also den II. Hauptsatz der Thermodynamik, anwenden kann. Hier liegt die größte Schwierigkeit bei der Betrachtung der Gasketten. Denn die Entscheidung über die Umkehrbarkeit kann häufig nur a posteriori oder nicht sicher erbracht werden.

Daß die mannigfaltigsten chemischen Vorgänge auf diesem Wege in galvanischen Elementen vollzogen und dadurch zur Gewinnung nutzbarer Arbeit verwendet werden können, zeigen Versuche von A. FIGUIER[3]), der als Elektroden Graphitglocken benützte, die in einen alkalischen oder sauren Elektrolyten getaucht, mit den betreffenden Gasen beschickt wurden. So entstand:

H_2SO_4 aus	SO_2 + Luft
NH_3	$N_2 + H_2$
$H \cdot COOH$ und $(COOH)_2$	CO und CO_2
$H \cdot COOH$ und $CH_3 \cdot COOH$	C_2H_4 und O_2
"	$H_2 + CO_2$
CH_3COOH	CH_4 und CO_2

LE BLANC[4]) bewies zuerst, daß die Vorgänge an der Wasserstoffelektrode umkehrbar verlaufen können und daß mithin das Metall ohne Einfluß ist.

F. RICHARZ und C. LONNES[5]) und später N. T. M. WILSMORE[6]) und BOSE[7]) haben die Bildung von Hydroperoxyd unter Gaskettenverhältnissen beobachtet und untersucht. Wegen der Folgereaktionen, die sich an die Entstehung derartiger instabiler Stoffe anschließen, wird es häufig ausgeschlossen sein, daß man bei Stromumkehrung eine Rückbildung der Ausgangsstoffe finden kann. Deshalb müssen solche Vorgänge nur in so geringem Ausmaß stattfinden, daß man sie vernachlässigen kann oder man darf die Theorie nicht anwenden.

Wichtig und grundlegend ist die Theorie der Knallgaskette mit saurem Elektrolyt, z. B. $H_2/H_2SO_4/O_2$.

---

[1]) A. SIGGEL (Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 340. 1913) fand bei $CuSO_4 + H_2O = CuSO_4H_2O$ weit bessere Zahlen, die zum Theorem gut stimmen.

[2]) Zum NERNSTschen Theorem vgl.: W. NERNST, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. 247. 1909. — A. MAGNUS, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 273. — W. NERNST, ebenda **16.** 517. 1910. — F JÜTTNER, ebenda **17.** 139. — W. NERNST, ebenda. **17.** 265. — J. STARK, ebenda. **17.** 420. 1911 (Priorität gegen voriges). — F. POLLITZER, Ztschr. f. phys. Chem. **50.** 481. 1905. — J. N. BRÖNSTED, ebenda. **77.** 129. 1911; Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 12. 1911; **18.** 714. 1912. — H. v. JÜPTNER, Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 711. 1913; **20.** 10. 105. 187. 1914. — L. WOLFF, ebenda. **20.** 19. 1914. — E. D. OSGOOD, ebenda. **20.** 37. 1914. — W. NERNST, ebenda. **20.** 357. 1914; **22.** 185. 1916. — Siehe auch: J. N. BRÖNSTED, Ztschr. f. Elektrochem. **20.** 151 1914 (Einwand gegen NERNST). — W. NERNST, ebenda. 153 (Polemik gegen BRÖNSTED) — J. N. BRÖNSTED, ebenda. 278 (Erwiderung). — A. EUCKEN, ebenda. 279 (für NERNST). — ISNARDI, ebenda. **21.** 405. 1915.

[3]) A. FIGUIER, Compt. rend. **98.** 1575. 1884.

[4]) M. LE BLANC, Ztschr. f. phys. Chem. **12.** 333. 1893.

[5]) F. RICHARZ und C. LONNES, Ztschr. f. phys. Chem. **20.** 145. 1896.

[6]) N. T. M. WILSMORE, Ztschr. f. phys. Chem. **35.** 291. 1900.

[7]) E. BOSE, Ztschr. f. phys. Chem. **38.** 1. 1901.

Nachdem F. J. SMALE die Gültigkeit der HELMHOLTZ-GIBBSschen Formel für sie nachgewiesen hatte und nach verschiedenen Irrtümern zu dem Ergebnis gelangt war, daß es sich um unkontrollierbare Ionenvorgänge handle — ein Fehler, der, wie CANTOR treffend bemerkt, in der einschlägigen Literatur häufig wiederkehrt —, hat E. BOSE[1]) einen Zusammenhang mit der Elektronentheorie herstellen wollen. Er folgerte u. a., daß metalloidische Kathoden in Vakuumröhren Teilchen aussenden müßten, die den Anodenstrahlen gleich wären hinsichtlich ihrer Stoffnatur. Das hat sich jedoch nicht als richtig erwiesen, vielmehr senden auch solche Kathoden einfach Kathodenstrahlen aus.

A. H. BUCHERER hat in seinen Grundzügen einer thermodynamischen Theorie der elektromotorischen Kräfte (Freiberg i. S. 1897) auch die Theorie der Gaskette entwickelt am Beispiel der Knallgaskette. Wir kommen weiter unten darauf zurück, da wir erst dort den Zusammenhang zwischen der E.M.K. und den thermodynamischen Größen der chemischen Gleichgewichtslehre betrachten. Ohne die letzteren explizite beizuziehen, leitet CANTOR[2]) die E.M.K. einer Gaskette für ein von ihm benütztes Versuchsschema ab. Er muß dabei nur die Voraussetzung annehmen, daß der bei Stromdurchgang gebildete Stoff umkehrbar entsteht und bei der Versuchstemperatur unter irgendeinem angebbaren Druck sich als vollkommenes Gas betrachten läßt.

CANTOR benützte poröse Porzellanzellen von 3 cm Durchmesser und 6 cm Höhe, die die Gase aufnahmen und durch wiederholtes abwechselndes Tränken mit $PtCl_4$, Trocknen und Reduzieren im H_2-Strom bei möglichst tiefer Temperatur zu porösen Platinelektroden gemacht waren. Sie hielten mehrere Atmosphären Druck aus und konnten einen konstanten Strom von 0,1 Amp. liefern. Ähnliche Elektroden sind später mannigfach benützt worden von anderer Seite. U. A. hat E. WILKE in einer schönen Arbeit eine Palladiumkapillare, worein reiner Wasserstoff eingepreßt wurde, als Wasserstoffelektrode ausgebildet und sehr gute Ergebnisse damit erzielt.[3])

Die Bezeichnungen werden wie folgt festgesetzt: P ist der Partialdampfdruck des bei Stromschluß umkehrbar entstehenden Stoffs (H_2O in der H_2/O_2-Kette, HCl in der H_2/Cl_2-Kette usw.). P_1 und P_2 sind die Drucke der beiden Ausgangsgase, V_1 und V_2 ihre Volumina, f, f_1, f_2 die freien Energien der drei bezüglichen Bestandteile, und z, z_1, z_2 ihre Massen im Elektrolyten. Das Volumen des letzteren ist praktisch konstant. Deshalb erhält man als Ausgangsgleichung:

$$-E = \sum_z \frac{1}{k_z}\left(\frac{\partial F}{\partial n_z} + P_1 \cdot \frac{\partial V_1}{\partial n_z} + P_2 \cdot \frac{\partial V_2}{\partial n_z}\right) \quad .$$

Dabei ist:

$$F = f + f_1 + f_2 \quad .$$

Wegen der Gültigkeit des Gasgesetzes findet CANTOR:
für die Gase:

$$P_1 V_1 = \frac{R \cdot \vartheta}{M_1} \cdot n_1$$

und:

$$\frac{\partial f_1}{\partial n_1} = {}_0\varphi_1 + \frac{R\vartheta}{M_1} ln \frac{P_1}{P_0} \quad ,$$

für den Elektrolyten:

$$\frac{\partial f}{\partial n} = {}_0\varphi + \frac{R\vartheta}{M} \cdot ln \frac{P}{P_0} \quad .$$

---

1) E. BOSE, Ztschr. f. phys. Chem. **34.** 701. 1900.
2) M. CANTOR, A. Winkelmanns Handb. d. Phys. 2. Aufl. IV. 1 820. 1905.
3) E. WILKE, Habil.-Schrift. Heidelberg 1915.

Die M sind die Molekulargewichte, die φ die freien Energieen der Gase und des bei Stromschluß entstehenden Bestandteils des Elektrolyten bei ϑ. Die zum Druck P_0 gehörigen freien Energieen sind durch den Index $_0$ angedeutet.

Die $\frac{1}{k}$ sind gleich den zugehörigen elektrochemischen Äquivalenten, so daß:

$$\frac{1}{k} = m; \quad \frac{1}{k_1} = -m_1; \quad \frac{1}{k_2} = -m_2 \quad .$$

Damit erhält man:

$$-E = \frac{m}{M}\left({}_0\varphi M + R\vartheta + R\vartheta \cdot ln\frac{P}{P_0}\right) - \frac{m_1}{M_1}\left({}_0\varphi_1 M_1 + R\vartheta + R\vartheta \cdot ln\frac{P_1}{P_0}\right) - \\ - \frac{m_2}{M_2}\left({}_0\varphi_2 M_2 + R\vartheta + R\vartheta \cdot ln\frac{P_2}{P_0}\right) \quad .$$

Dies ist die Theorie der Gaskette ohne Hinzunahme der Gesetze des Zerfallsgleichgewichts. Nimmt man diese hinzu, so kann man die $_0\varphi$ eliminieren, indem man die Drucke einführt P', P'_1, P'_2, unter denen die Gase miteinander im chemischen Zerfallsgleichgewicht bei ϑ stehen. Dazu führen wir noch folgende Bezeichnungen ein: n, n_1, n_2 seien die Massen in Gramm dieser im Gleichgewicht stehenden Gase, V das Volumen des Gemisches und H seine freie Energie. Kann zwischen diesen Bestandteilen dieselbe Umsetzung stattfinden, wie zwischen den Stoffen in der Gaskette, so gilt für das Gleichgewicht in bezug auf diese Reaktion:

$$\frac{\partial H}{\partial n} \cdot m - \frac{\partial H}{\partial n_1} \cdot m_1 - \frac{\partial H}{\partial n_2} \cdot m_2 + (P' + P'_1 + P'_2)\,\delta V = 0 \quad .$$

Dabei wird zufolge dem Gasgesetz:

$$(P' + P'_1 + P'_2)V = R\vartheta\left(\frac{n}{M} + \frac{n_1}{M_1} + \frac{n_2}{M_2}\right) \quad \text{und} \quad \frac{\partial H}{\partial n} = {}_0\varphi + \frac{R\vartheta}{M} \cdot ln\frac{P'}{P_0}$$

und analog für $\frac{\partial H}{\partial_1 n}$ und $\frac{\partial H}{\partial_2 n}$.

Im Gleichgewicht ist die Arbeit Null. Daher folgt dafür die Gleichung für die Partialdrucke:

$$0 = \frac{m}{M}\left({}_0\varphi M + R\vartheta + R\vartheta ln\frac{P'}{P_0}\right) - \frac{m_1}{M_1}\left({}_0\varphi_1 M_1 + R\vartheta + R\vartheta ln\frac{P'_1}{P_0}\right) - \\ - \frac{m_2}{M_2}\left({}_0\varphi_2 M_2 + R\vartheta + R\vartheta ln\frac{P'_2}{P_0}\right) \quad .$$

Subtraktion dieses Ausdrucks von dem anfangs für den Nichtgleichgewichtsfall gegebenen liefert:

$$\underline{E = R\vartheta ln\left(\frac{P'}{P}\right)^{\frac{m}{M}}\left(\frac{P_1}{P'_1}\right)^{\frac{m_1}{M_1}}\left(\frac{P_2}{P'_2}\right)^{\frac{m_2}{M_2}}} = R\vartheta ln\left(\frac{P'}{P}\right)^{\nu} \cdot \left(\frac{P_1}{P'_1}\right)^{\nu_1} \cdot \left(\frac{P_2}{P'_2}\right)^{\nu_2} ,$$

wo ν die Molekularkoeffizienten.

Damit ist die E. M. K. berechenbar aus den gemessenen Gasdrucken und irgendwelchem Tripel von Gleichgewichtsdrucken für dieselbe Reaktion und Temperatur. Umgekehrt liefert Messung von E diese Gleichgewichtsdrucke,

kann also zur Messung chemischer Gleichgewichte zwischen Gasen dienen, immer Umkehrbarkeit und gleichen chemischen Vorgang zwischen den Gasen und in der Kette vorausgesetzt.

Man kann auch anstatt der Drucke die kalorischen Größen einsetzen, also implizite die Gleichgewichtsisochore einführen.

Für die Masseneinheit eines Gases gilt:

$$P \cdot v = \frac{R\vartheta}{M} \quad (v = \text{spez. Volum}) \quad ,$$

und da R/M nicht von der Temperatur abhängt, so wird die spezifische Wärme bei konstantem Druck:

$$C = -\vartheta \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \vartheta^2}, \quad \text{integriert} \quad \frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} = -C ln\,\vartheta + B \quad ,$$

worin B eine Funktion des Drucks sein kann.

Nach den thermodynamischen Grundgleichungen ist:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial P} = -P \cdot \frac{\partial v}{\partial P} = \frac{R\vartheta}{MP}, \quad \text{also} \quad \frac{dB}{dP} = \frac{R}{MP} \quad \text{und} \quad B = \frac{R}{M} ln P + b \quad ,$$

ferner:

$$\varphi = -C(\vartheta ln\,\vartheta - \vartheta) + \frac{R\vartheta}{M} ln P + b\,\vartheta + a \quad (a \text{ und } b \text{ sind Konstante}) \quad .$$

Setzt man dies in die allgemeine Gleichung für die E. M. K. der Gasketten ein, so wird:

$$-E = R\vartheta ln \frac{P^{\frac{m}{M}}}{P_1^{\frac{m_1}{M_1}} \cdot P_2^{\frac{m_2}{M_2}}} + \vartheta(a'm - a'_1 m_1 - a'_2 m_2) - \\ - \vartheta ln\,\vartheta\,(Cm - C_1 m_1 - C_2 m_2) + am - a_1 m_1 - a_2 m_2 \; .$$

Die a' sind Konstante. Ebenso die a, die durch die Reaktionswärme ausgedrückt werden können.

Für die Gesamtenergie U eines Gramms eines der Gase gilt:

$$U = \varphi - \vartheta\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} + \frac{R}{M}\right) \quad .$$

Setzt man darein den soeben für φ abgeleiteten Wert ein, so ist:

$$U = c\,\vartheta + a \quad .$$

Darin ist c die spezifische Wärme des Gases bei konstantem Volum und $C - c = \frac{R}{M}$, also c als konstant vorausgesetzt. Die Abnahme der Gesamtenergie, also die Wärmetönung bei konstantem Volum Q wird daher:

$$Q = a_1 m_1 + a_2 m_2 - am + \vartheta(c_1 m_1 + c_2 m_2 - cm) \quad .$$

Der Ausdruck in der Klammer reduziert sich bei Additivität der inneren Atomwärmen auf ein einfaches Multiplum von $3/2\,R$. Allgemein findet man:

$$E = R\vartheta \cdot ln \frac{P_1^{\frac{m_1}{M_1}} P_2^{\frac{m_2}{M_2}}}{P^{\frac{m}{M}}} + \vartheta ln\,\vartheta\,(Cm - C_1 m_1 - C_2 m_2) - \vartheta(Am - A_1 m_1 - \\ - A_2 m_2) + Q \quad .$$

Darin hängen die A von der Natur der Gase ab und sind konstant. In den A ist die Integrationskonstante des Gleichgewichts enthalten. Man kann also diese letztere bei Gültigkeit des Additivitätsgesetzes für $C_v - 3/2\,R$ aus der Wärmetönung und Messung von E berechnen. Man kommt dabei, wenn man sich der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit bedient, auf Zahlenwerte, die den Moleküldurchmesser der reagierenden Gase in gutem Einklang mit der Erfahrung berechnen lassen.[1])

Die Gleichungen zeigen, daß die E. M. K. einer Gaskette vom Partialdruck desjenigen Stoffs abhängt, der beim Kettenprozeß gebildet wird. Macht dieser Stoff ohnehin die Hauptmasse des Elektrolyten aus, so ist sein Dampfdruck nur sehr wenig abhängig von gelösten Stoffen und deshalb fast konstant. Das trifft bei der Knallgaskette zu. Bei der Chlorknallgaskette dagegen hat man eine Lösung von HCl und deshalb eine starke Veränderlichkeit der E.M.K., wenn die Lösung mit anderen Stoffen versetzt wird.

Für die meisten Anwendungen der Gasketten auf chemische Fragen hat man meist eine etwas anders geformte thermodynamische Gleichung benützt. Man pflegt neben den Logarithmus des stöchiometrischen Produkts eine genau ebenso gebaute Größe zu setzen mit negativem Vorzeichen, die sich aber aus Gleichgewichtsdrucken zusammensetzt. Man erhält somit:

$$E = R\vartheta \cdot \left(\sum \nu \ln P - \ln K_p\right) \quad .$$

Darin heißt K_p die Gleichgewichtskonstante bei konstantem Druck und wird thermodynamisch streng dargestellt durch den Ausdruck:

$$\ln K_p = -\frac{Q_0}{R\vartheta} + \sum \nu \int \frac{d\,\vartheta}{R\,\vartheta^2} \int_0^{\vartheta} C_p d\,\vartheta + C \quad .$$

Hierin ist unter dem zweiten Glied die stöchiometrische Summe der Molarwärmeintegrale (Molarwärmen bei konstantem Druck), unter Q_0 die auf $\vartheta = 0$ umgerechnete Wärmetönung verstanden für den Fall, daß in K_p die Drucke der Ausgangsstoffe im Zähler stehen. C ist die Integrationskonstante der Gleichgewichtsisochore und von Reaktion zu Reaktion verschieden, erfahrungsgemäß jedoch nur wenig. Zurzeit gibt es nur einen allgemein gangbaren von den besonderen Zahlen für die spezifischen Wärmen unabhängigen Weg zu ihrer Bestimmung. Diesen liefert die TRAUTZsche Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit.[1]) Jede Gleichgewichtskonstante läßt sich bekanntlich mittels Division durch das stöchiometrische Produkt von $R\vartheta$ umrechnen auf konstantes Volum. Dann tritt ins zweite Glied rechts C_v ein und das dritte Glied setzt sich dann nicht aus Drucken, sondern aus Konzentrationen zusammen. K selbst ist dann darzustellen durch den Quotienten zweier Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten:

$$\frac{k'}{k} = K_v \quad ,$$

wovon die erste k' die Geschwindigkeit der Rückbildung der Ausgangsstoffe, k aber ihren Verbrauch angibt in dem Ausdruck:

$$-\frac{dc}{dz} = k \cdot C_a^{n_a} \cdot C_b^{n_b} \;\ldots - k' C_{a'}^{n'_{a'}} \;\ldots$$

(Massenwirkungsgesetz von GULDBERG-WAAGE) für die Reaktion:

$$n_a\, a + n_b\, b + \ldots = n'_{a'}\, a' + \ldots + Q \quad .$$

[1]) Siehe M. TRAUTZ, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **96.** 1; **97.** 113. 1916. — TRAUTZ und HINCK, ebenda. **97.** 127. — TRAUTZ und WACHENHEIM, ebenda. **97.** 241. 1916. — TRAUTZ und DALAL, ebenda 1917. — TRAUTZ, Ztschr. f. Elektrochem. 1917.

aus der zugleich die jetzt von uns getroffene, an sich willkürliche Wahl der Vorzeichen hervorgeht und die von Zähler und Nenner.

Eine Theorie, die C deutet, aber in seine praktische Berechnung Annahmen über die spezifischen Wärmen einführt, lieferte das Theorem von NERNST von 1906.

Wir betrachten zuerst die Ableitungen aus dem NERNSTschen Theorem.

2. Anwendungen des NERNSTschen Theorems auf Gasketten.

Das Theorem führt wegen des Verschwindens der Molarwärmen kondensierter Stoffe bei $\vartheta = 0$ und weil die Integrationskonstante kondensierter Reaktionen nach ihm Null ist, unter Beiziehung der Annahme, daß der Dampfdruck jedes kondensierten Stoffs in irgendeinem Temperaturgebiet noch dem Gasgesetz oder einer von NERNST angenommenen empirischen Dampfdruckformel gehorcht — darin liegen wieder Annahmen über die spezifischen Wärmen — zu der Folgerung, daß bei Gasreaktionen:

$$C = \sum \nu \, (i + \ln R) \qquad C' = \sum \nu \frac{(i + \ln R)}{2{,}30258} = \sum \nu \text{ der „chemischen Konstanten“.}$$

Darin ist i die Integrationskonstante der auf Konzentrationen umgeformten CLAUSIUSschen Dampfdruckgleichung für ideale Gase:

$$\frac{d \ln p}{d \vartheta} = \frac{L}{R \vartheta^2} \quad .$$

Meist hat man C in Atmosphären und i in Mol/Liter auszudrücken, R also in Literatmosphären.

NERNST hat verschiedene Wege zur Berechnung von C angegeben und meinte zuerst, daß die Werte in Atmosphären bei dekadischen Logarithmen immer nahe bei 3 liegen. Alle diese Wege, soweit sie selbständig sind, hängen ab von den spezifischen Wärmen, die mithin schon in die Zahlwerte von C hineingerechnet werden.[1])

3. Anwendungen der TRAUTZschen Theorie[2]) der Reaktionsgeschwindigkeit.

Ihr Grundtheorem hat inzwischen allgemeine Anerkennung gefunden: Die Geschwindigkeit jeder chemischen Reaktion hängt bei festgehaltenen äußeren Bedingungen nur ab vom Anfangszustand und damit also nur von Eigenschaften der Ausgangsstoffe, nicht von denen der Reaktionsprodukte.

Mit anderen Worten prädisponierende Verwandtschaft gibt es nicht. Ist der Satz in dieser Form einfach selbstverständlich, so werden doch zahlreiche Folgerungen aus ihm heute noch als so neu empfunden, daß sie Zweifeln begegneten.

Aus ihm folgt, daß in der thermodynamischen Gleichung für K_v die Größe Q_0 zusammengesetzt sein muß aus zwei „Aktivierungswärmen“, Mindestenergieen, die erforderlich sind, um die — primär allgemein endothermisch gedachte — „Ausgangs“- (Hin-) Reaktion überhaupt zu ermöglichen:

$$Q_0 = -(q_0 - q'_0) \quad .$$

---

[1]) Siehe aber Ztschr. f. Elektrochem. **22.** 185. 1916, ferner Ber. d. D. Phys. Ges. **18.** 83. 1916.

[2]) Sie setzt nur allgemein die Ungefähr-Additivität von $C_v - 3/2\,R$ voraus, bedarf also keiner Einzelwerte für spezifische Wärmen, soweit jene ausreichend genau besteht. Die Berechnung von C erfolgt unabhängig von den Abweichungen von ihr.

Zweitens, daß die Integrationskonstante $\frac{C - \sum \nu \ln R}{2{,}30258} = I_1$ ebenfalls additiv aus zwei zusammengesetzt sein muß:

$$I_1 = I - I'\ .$$

I, q_0 und k kann nur von Eigenschaften der Ausgangsstoffe, I', q'_0 und k' nur von solchen der Produkte abhängen.

Die zweite Grundlage der Theorie bildet naturgemäß eine Annahme über die spezifischen Wärmen, aber eine solche, die jede Anpaßbarkeit tunlichst ausschließt durch Beseitigung aller Stoffkonstanten:

Die innere Molarwärme $C_v - 3/2\,R$ aller idealen Gase setzt sich ungefähr[1]) additiv aus den inneren Atomwärmen $A_v - 3/2\,R$ zusammen, ist also gleich ihrer stöchiometrischen Summe.

Setzt man entsprechend dem I. Hauptsatz

$$-q = -q_0 + \left(\Sigma \nu \int_0^T C_v\, d\, T\right)_a - \left(\Sigma \nu \int_0^T C_v\, d\, T\right)_z$$

(dazu muß die Temperatur für den Zwischenzustand definiert und identisch mit T sein, wo a sich auf die Ausgangsstoffe im Anfangszustand, z auf dieselben im Zwischenzustand bezieht,[2]) so fallen, soweit die Additivität von $C_v - 3/2\,R$ ausreicht, die inneren Molarwärmen praktisch fort und es ist $-q = -q_0$.

Auffallende Beispiele dafür sind folgende:

Additivität von $C_p - 3/2\,R$ bei Gasen.[3])

Werte von C_p.

NO			Cl_2			H_2O		
Berechnet	Gefunden	t	Berechnet	Gefunden	t	Berechnet	Gefunden	t
6,97	7,02	18°	7,06	7,55	0°	7,82	7,92	0°
7 03	6,94	93°	7,15	7,87	100°	7,86	7,96	100°
CS_2			7,30	7,93	300°	8,22	8,44	300°
9,85	10,3	Z.-T.	7,48	8,11	500°	8,49	8,94	500°
10,9	10.5	99,7°	7,67	8,29	1200°	NH_3		
10,9	12,4	1000°	7,91	8,37	2000°	8,75	8,61	0°
						8,81	8,81	100°
						9,30	9,40	300°

CH_4			C_2H_4			C_2H_5Br		
Berechnet	Gefunden	t	Berechnet	Gefunden	t	Berechnet	Gefunden	t
9,80	9,46	50°	10,5	9,93	Z.-T.	12,7	12,6	Z.-T.
CH_3Cl			10,7	10,2	30°	C_3H_8		
10,2	9,11	Z.-T.	11,3	11,3	106°	15,5	15,0	Z.-T.
	12,0		CH_2CHBr			CH_3COOCH_3		
CH_3Br			10,6	10,0	Z.-T.	15,8	16,5	Z.-T.
9,55	9,24	Z.-T.	C_2H_5Cl			$Zn(CH_3)_2$		
CH_2Cl_2			13,2	12,6	Z.-T.	12,4	12—13	Z.-T.
10,7	11,1	Z.-T.						

[1]) Eine Deutung dafür siehe M. Trautz, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 97. 113. 1916. — Trautz und Berneis, Heidelberger Akad. Ber. Abt. A. Abh. 8. 1916. — Trautz und Dalal, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 1917. — Trautz, Ztschr. f. Elektrochem. 1917. — Trautz, Heidelberger Akad. Ber. Abt. A. 1917.

[2]) M. Trautz, Ztschr. f. phys. Chem. 68. 298. 1909.

[3]) Siehe ausführlicher Bericht: M. Trautz, Die Additivität der inneren Atomwärmen bei idealen Gasen. Elster-Geitel-Festschrift. 333—360. 1915.

Keine Theorie von C_p hat bisher auf so einfacher und nicht anpaßbarer Grundlage bis zu solchen Molekülgrößen herauf Übereinstimmung erzielt. Die mittelbaren Bestätigungen der Additivität an chemischen Gleichgewichten und vor allem Reaktionsgeschwindigkeiten, in allen möglichen Temperaturgebieten, und der Umstand, daß man nur so zu richtigen Molekülgrößen, also zur Avogadroschen Zahl kommt, beweisen nicht das strenge Fehlen der Abweichungen, aber ihre Belanglosigkeit. Es muß betont werden, daß diese Abweichungen, soweit sie bei den idealen Gasen (CO_2 z. B.)[1]) vorhanden sind, in alle Ausdrücke der Reaktionsgeschwindigkeit, also auch der Gleichgewichte, aus thermodynamischen Gründen, also ganz gewiß eingehen müssen. Aber es kann sich dabei nur um die Abweichungen von der Additivität der $C_v - 3/2\,R$ (z. B. der Stoffe im Anfangs- gegenüber den Stoffen im Zwischenzustand), nicht um die ganzen $C_v - 3/2\,R$ handeln. Das beweist die vorzügliche Übereinstimmung mit der Erfahrung, die andernfalls ganz verloren geht.

Die dritte Grundlage ist anschließend an die klassische Gastheorie gewonnen und behauptet, daß der „Stoßdauersatz" gelte für ideale Gase:

Wenn zwei Moleküle in einem idealen Gas zusammenstoßen, so geschieht entweder beim Stoß nichts, dann kann er nur äußerst kurze Zeit dauern. Oder die Stoßdauer ist mindestens von der Größenordnung einer stoßfreien Zeit, dann hat, allenfalls nur für diese Zeit, chemische Vereinigung stattgefunden.

Es ergibt sich, daß Stöße zu dreien oder mehr wegen ihrer Seltenheit in idealen Gasen für alle chemischen Geschehnisse praktisch belanglos sind, und daß alle die Reaktionen, deren zeitlicher Verlauf auf solche Stöße schließen ließe, nur von Übereinanderlagerung von Zweierstößen und einfachen Zerfällen je eines Moleküls herkommen.

Damit braucht man nur noch die Geschwindigkeitskonstanten ihrer allgemeinen Form nach zu kennen für Reaktionen II. Ordnung (Zweierstöße, gefolgt von Vereinigung oder Austauschung). Die zwei ersten Grundlagen ergeben zusammen mit der Gastheorie und Thermodynamik:

$$k_{II} = 4 \cdot \sqrt{2 R \pi} \cdot A \cdot \sqrt{\vartheta} \cdot \sqrt{\frac{M + M_1}{M M_1}} \cdot s^2 \cdot e^{-\frac{q_0}{R\vartheta}}\ ^{2)}$$

$$= 5{,}64 \cdot 10^{28} \cdot \sqrt{\vartheta} \cdot \sqrt{\frac{M + M_1}{M M_1}} \cdot s^2 \cdot e^{-\frac{q_0}{R\vartheta}} \ \text{ccm/Mol, sec} \quad .$$

Für die Reaktion I. Ordnung: Umlagerung oder Zerfall eines einzigen Moleküls, braucht man eine neue Annahme, die jedoch sehr einfach ist: Man berechnet die Zahl der intramolekularen Stöße der im Molekül vorgebildeten Stücke: Man findet so mit einer Vereinfachung, die eine heute unprüfbare Unsicherheit der k_I um höchstens eine Zehnerpotenz bedingt für Zerfälle:

$$k_I = 8{,}72 \cdot 10^4 \cdot \frac{s^2}{s'^3} \cdot \sqrt{\frac{M + M_1}{M M_1}} \cdot \vartheta^2 \cdot e^{-\frac{q'_0}{R\vartheta}}\ ^{2)} \ .$$

Für Umlagerungen tritt an Stelle von ϑ^2 die $\sqrt{\vartheta}$.

Darin ist s' der Durchmesser des ganzen Moleküls und s der Zentralabstand der beiden Stücke.

---

[1]) Über die mögliche Deutung siehe Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **97**. 113. 1916. — Trautz und Berneis, l. c. — Trautz und Dalal, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 1917. — Trautz, Ztschr. f. Elektrochem. 1917. — Trautz, Heidelb. Akad. Ber. 1917.

[2]) Für genauste Rechnung ist die Abweichung von der Additivität von $C_v - 3/2\,R$ zu berücksichtigen, durch den Ausdruck S. 582. Erwägungen hierüber siehe Trautz und Dalal l. c. vor allem Heidelb. Akad. Ber. 1917 l. c.

Der Quotient aus zwei Geschwindigkeitskonstanten ergibt dann die Gleichgewichtskonstante, die meist nur um 20—30% etwa unsicher sein wird, im schlimmsten Fall (Br_2-Zerfall) nur um 2,7 Zehnerpotenzen von der berechneten abwich. Die Abweichung rührt nur von der Nichtadditivität von $C_v - 3/2\,R$ und verschwindet, wenn man sie berücksichtigt.

Gleichgewichte, an denen auf einer Seite mehr als zwei Moleküle stehen, sind als Übereinanderlagerung aufzufassen, z. B.[1]):

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

kann sein:

$$H_2 + O_2 = H_2O_2$$

(ohnehin nach ENGLERS Theorie der Autoxydation zu erwarten)

$$H_2O_2 + H_2 = 2H_2O \quad .$$

Die gesamte Gleichgewichtskonstante setzt sich daher aus zweien zusammen:

$$K = K_1 \cdot K_2$$

und es wird sein:

$$K_1 = 1{,}546 \cdot 10^{-24} \cdot \vartheta^{1,5} \cdot e^{-\frac{Q'_0}{R\vartheta}} \cdot \frac{1}{s''^2} \quad \bullet$$

und:

$$K_2 = \sqrt{\frac{MM_1}{M'M'_1}} \cdot \frac{s'^2}{s^2} \cdot e^{-\frac{Q''_0}{R\vartheta}} \quad .$$

Darin beziehen sich die gestrichenen M und s auf die Gegenreaktion im zweiten Ausdruck, s'' auf die im ersten. Multiplikation ergibt:

$$K = K_1 K_2 = 1{,}546 \cdot 10^{-24} \cdot \frac{s'^2}{s^2 \cdot s''^2} \cdot \sqrt{\frac{MM_1}{M'M'_1}} \cdot \vartheta^{1,5} \cdot e^{-\frac{Q_0}{R\vartheta}} \quad .$$

Da die molekularen Durchmesser alle in der Gegend von 2 bis $6 \cdot 10^{-8}$ cm liegen und die Wärmetönung Q_0 praktisch denselben Zahlwert hat, ob man mit oder ohne Additivität von $C_v - 3/2\,R$ rechnet, so ist der Zahlwert der Konstante recht vollkommen vorauszubestimmen. Setzt man z. B.:

$$s' = s \quad \text{und} \quad s'' = 15 \cdot 10^{-8}$$

(H_2O_2-Durchmesser, nach Analogie anderer vieratomiger Moleküle), so erhält man, da nach kalorimetrischen Messungen:[2])

$$Q_0 = 115580 \text{ cal (unsicher wohl um } \pm 1\%)$$

$$K = \frac{7{,}08}{6{,}4} \cdot \frac{10^{-25}}{10^{-28}} \cdot \vartheta^{1,5} \cdot e^{-\frac{115580}{R\vartheta}} \text{ Mol/ccm} \quad ,$$

gewiß einen höchst einfachen Ausdruck. Kein Glied ist anpaßbar. Jede Gleichgewichtsgleichung erhält nach bloßem Einsetzen des Additivitätsgesetzes die Form:

$$\log K = -\frac{Q_0}{4{,}573 \cdot \vartheta} + \Sigma \nu\, 1{,}5 \cdot \log \vartheta + I$$

---

[1]) M. TRAUTZ, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 97. 113. 1916.

[2]) Siehe F. HABER und A. MOSER, Ztschr. f. Elektrochem. 11. 593. 1905.

und jedes I ist nach den abgeleiteten Formeln berechenbar und z. B. für jede binäre Dissoziation einfach gegeben durch den Ausdruck:

$$10^I = \frac{1{,}546 \cdot 10^{-21}}{s^3} \quad ,$$

falls Mol/Liter Einheit ist. Jede Umlagerung von zwei Molekülen in zwei andere erhält ein:

$$10^I = \left(\frac{s'}{s}\right)^2 \cdot \sqrt{\frac{M M_1}{M' M'_1}} \quad \text{(dimensionslos, nahe gleich 1).}$$

Für unser Beispiel, die Wasserdampfdissoziation, finden wir also:

$$\underline{\log K = -\frac{25274}{\vartheta} + 1{,}5 \log \vartheta - 0{,}68 \text{ in Mol/Liter.}}$$

Die Konstante wird, wenn man $s'' = 2 \cdot 10^{-8}$ setzt, gleich $+1{,}95$, d. h. die maximale Unsicherheit wegen der Moleküldurchmesser macht rund zwei Zehnerpotenzen aus.

Wir berechnen zunächst daraus den Ausdruck für konstanten Druck zu:

$$\log K_p = -\frac{25274}{\vartheta} + 2{,}5 \log \vartheta - 1{,}76 \text{ (bzw. } + 0{,}86).$$

Nun ist dies für $\vartheta = 290$:

$$\log K_{p\,290} = -87{,}152 + 6{,}156 - 1{,}76 \pm \text{ca. } 1, \text{ wegen Unsicherheit von } Q,$$

$$E = -\frac{R\vartheta}{4} \cdot ln\left(K_p \cdot (0{,}0191)^2\right) {}^{1)} = \underline{1{,}239 \text{ bis } 1{,}203 \text{ Volt.}}$$

Man bedenke, daß hier die Gleichsetzung von $s' = s$ eine weitere kleine Unsicherheit bedingt. Werte, wie sie nach NERNSTS Annahmen über die spezifischen Wärmen und den Zerfallsgrad des Wasserdampfs bei hohen Temperaturen sich berechnen, nämlich rund 1,232 Volt, sind mit unserer Formel vorzüglich vereinbar. Ihr Unsicherheitsbereich ist (abgesehen von Unsicherheit der Wärmetönung, die jede Formel trifft und mit unserer Theorie nichts zu tun hat) $\pm$ 0,5 Zehnerpotenzen im Mittel.

Diese Formeln bedürfen praktisch keiner Zusatzannahmen. Stimmen sie in einem Falle nicht, so bleiben nur zwei Möglichkeiten:

1. Man hat einen chemischen Vorgang angenommen, der nicht dem Kettenprozeß entspricht.

2. Die Formeln sind durch Zusatzglieder zu ergänzen, die der nicht genauen Additivität von $C_v - 3/2\,R$, der Temperaturabhängigkeit von s und unvollkommener Gasnatur Rechnung tragen, sowie dem gleich 1 gesetzten β (vgl. Boltzmann, Gastheorie. Bd. II, S. 164), endlich dem sterischen Faktor. Außer bei Teilnahme freier Atome wird die Unentbehrlichkeit auch nur der ersteren selten nachweisbar sein.

Ein Drittes gibt es nicht. Denn daß die Formeln nicht nur nicht vollkommen genau, sondern falsch seien, ist angesichts des außerordentlich großen Bereichs, in dem sie notorisch Geltung haben, und angesichts der Einfachheit ihrer Ableitung und Form ausgeschlossen.

---

1) 0,0191 = H_2O-Dampfdruck in Atmosphären.

4. Das Versuchsmaterial über Gasketten verglichen mit den Forderungen des NERNSTschen Theorems und der Theorie der Gasreaktionen von TRAUTZ.

A. Die Knallgaskette.

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

Im Jahre 1900 suchte R. LORENZ mit seinem Schüler V. CZEPINSKI anläßlich seiner Messungen an geschmolzenen Salzen nach „ausgeruhten" Gaskettenpotentialen und fand im Gegensatz zu dem damals geltenden SMALEschen Wert die Zahl 1,12 Volt bei 25°. CZEPINSKI berichtete darüber in der Sitzung der russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft und hat Februar 1901 die Messungen in den Berichten der Gesellschaft veröffentlicht. Kurz darauf erschien BOSES[1] Arbeit mit den im wesentlichen gleichen Ergebnissen. Er hatte sich für 1,1542 Volt bei 25° entschieden. Dann veröffentlichte CZEPINSKI[2]) nochmals seine Versuche, nunmehr deutsch. Nach 12tägiger Einstellung bei konstanter Temperatur wurde die Kette konstant und zeigte folgende Werte (0,1-n. H_2SO_4, platiniert Pt, 26°, Gase wenig über 1 Atm.):

16. VII.	$11^h 50'$	1,1201 Volt
17. VII.	$3^h 20'$	1,1198 Volt
18. VII.	$11^h 10'$	1,1202 Volt
	also im Mittel	1,120 Volt

WILSMORE[3]) hat denselben Wert gefunden und BOSE gab in seiner ersten Mitteilung den gleichen Wert an, während er später die Platten elektrolytisch belud und so zu noch höheren Potentialen kam. BOSES Deutung der Werte durch verwickeltere Vorgänge lehnt CZEPINSKI ab und hält für einleuchtender, daß er das wahre Knallgaspotential gefunden habe. Abhängigkeit des E vom Gasdruck hat CZEPINSKI[4]) mit Platinelektroden untersucht, von denen die eine in Wasserstoff, die andere in Methan-Wasserstoffgemischen stand (Partialdruckkette). So fand sich für 25°:

Tabelle.

H_2-Druck in Prozent des Ganzen	E berechnet	E beobachtet
1	0,0589	0,0634
2	0,0500	0,0512
4	0,0411	0,0411
11	0,0283	0,0287

Bei der sehr kleinen H_2-Konzentration im ersten Versuch hat man, ganz wie bei kleiner Oberfläche, mit größeren Störungen durch andere Stoffe zu rechnen. BOSE[5]) antwortete auf diese Arbeit und betonte, daß die Knallgaskette auch bei den höheren Potentialen reversibel arbeitet. In seiner Antwort[6]) unterschied dann R. LORENZ vier Arten von Gasketten:

1. Das Gas geht in seine Ionen über elektromotorisch wirksam.

2. Es ist mit einem chemisch und elektromotorisch indifferenten Gas gemischt. Physikalische „Verdünnungspotentiale" (Beispiel $CH_4 - H_2$).

---

[1]) E. BOSE, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 673. 1901.
[2]) V. CZEPINSKI, Ztschr. f. anorg. Chem. **30.** 1. 1902.
[3]) N. T. M. WILSMORE, Ztschr. f. phys. Chem. **35.** 1900. 291.
[4]) V. CZEPINSKI, Ztschr. f. anorg. Chem. **30.** 1. 1902.
[5]) E. BOSE, Ztschr. f. anorg. Chem. **30.** 406. 1902.
[6]) R. LORENZ, Ztschr. f. anorg. Chem. **31.** 275. 1902.

3. Das Gas enthält einen elektromotorisch unwirksamen Zusatz, der es chemisch angreift. Das Produkt aber sei auch chemisch unwirksam: „Chemische Verdünnungspotentiale" nach Einstellung des chemischen Gleichgewichts zwischen Zusatz und Gas.

4. Mehrere elektromotorisch wirksame Stoffe sind gleichzeitig an der Elektrode zugegen: „Mischpotentiale".

Bei vollkommenem Gleichgewicht wären natürlich alle thermodynamischen Potentiale gleich. Aber man hat (vgl. Oxydations-Reduktionsketten) doch immer in solchen Fällen mit Partialgleichgewichten zu tun.

In einer späteren Arbeit haben R. LORENZ und HANS HAUSER[1]) sich der Oxydtheorie angeschlossen, bekannten jedoch, daß sie für die über 1,08 Volt liegenden Werte keine Erklärung auf Grund der Theorie geben könnten. Sie fanden äußerst genau den Wert CZEPINSKIS wieder, denn frisch platinierte Elektroden in 0,1-n. H_2SO_4 lieferten:

4. XII. 1905 . . . . . . 1,122 Volt
5. XII. 1905 . . . . . . 1,122 „
6. XII. 1905 . . . . . . 1,122 „

Auch hier hatte die Elektrode tagelang gebraucht, um konstant zu werden.[2])

Bei allen diesen Untersuchungen gelang es nicht, ein Platinoxyd zu finden, dessen Potential bei dem ausgezeichneten Wert 1,120—1,122 Volt lag, sondern nur Potentiale von 1,08 und 1,3 Volt, über letzterem und unter ersterem. Dies beweist selbstverständlich nicht, daß ein solches Oxyd nicht noch gefunden werden kann. Hätte man ein solches jedoch gefunden, so wäre mit einiger Sicherheit für die Oxydtheorie entschieden, obwohl auch nicht gewiß, da ein ungefähres Zusammenfallen bei der großen Zahl der möglichen Verbindungen (H, O, Pt) und dem kleinen Intervall 0—2 Volt nicht merkwürdig wäre.

E. BOSE[3]) hat die älteren Arbeiten über die Knallgaskette zusammengestellt und selbst Messungen[4]) daran gemacht. Er fand für 25° und für $P_1 = P_2 = 1$ Atm. mit verd. H_2SO_4 als Elektrolyt:

$$E = 1{,}1392 \pm 0{,}0150 \text{ Volt.}$$

Als niedrigste Werte bestimmte er:

1,1220 Volt bei 25°,
1,1182 Volt bei 31,57°,
1,1090 Volt bei 40°.

Um richtige Werte zu erhalten, muß man die Elektroden längere Zeit mit den Gasen beladen, am besten durch Elektrolyse. BOSE hat z. B. ein solches Element 19 Tage lang geladen mit schwachem Strom und fand danach 1,1542 Volt, welchen Wert er als obersten Grenzwert ansieht. Er blieb nämlich bei der Entladung längere Zeit konstant und diese erfolgte sehr langsam.

---

[1]) R. LORENZ, Ztschr. f. anorg. Chem. **51**. 81. 1906.

[2]) Über die Schwierigkeiten der Deutung und Messung von Gasketten, insbesondere der Knallgaskette, vgl. auch die folgenden Arbeiten: V. HÖPER, Ztschr. f. anorg. Chem. **20**. 419. 1899. — PANCHAUD DE BOTTENS, Ztschr. f. Elektrochem. Heft 6. 1902 (hier vor allem S. 4). — PLAZAK, Ztschr. f. anorg. Chem. **32**. 385. 1902. — R. LORENZ, Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 781. 1908. — R. LORENZ und E. LAUBER, ebenda. **15**. 157. 206. 1909. — R. LORENZ und SPIELMANN, ebenda. **15**. 293. 349. 1909. — R. LORENZ, ebenda. 661. 1909. — O. MUMM, Ztschr. f phys. Chem. **59**. 459. 1907. — J. N. BRÖNSTED, ebenda. **65**. 84. 1909. — F. FOERSTER, ebenda. **69**. 236. 1909. — O. GRUBE, Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 621. 1910. — R. BEUTNER, ebenda. **17**. 91. 1911.

[3]) E. BOSE, Ztschr. f. phys. Chem. **36**. 730. 1900.

[4]) E. BOSE, Ztschr. f. phys. Chem. **38**. 1. 1901.

Die Zahlwerte schwanken erheblich und man bekommt an blanken Elektroden andere Werte, als an platinierten, wenn man nicht längere Zeit wartet. Sehr interessant waren die Ergebnisse von Bose und Kochan[1]) an Goldelektroden in reinster Schwefelsäure. Die Wasserstoffelektrode überzog sich mit einer braunschwarzen Schicht, wahrscheinlich feinverteiltem Gold. Von der anderen Elektrode löste sich allmählich eine kolloidale orangefarbene Schicht ab. Die anfänglich hohe E. M. K. — sie betrug zuerst 1,8029 Volt — sank schnell, dann langsamer und war abhängig von der Belichtung der Sauerstoffelektrode. Die eigentümliche Polarität der Lichtwirkung ist hier besonders bemerkenswert, weil sie, wohl zuerst zu Ritters Zeiten schon vermutet, von Chastaing für verschiedene Oxydationsreaktionen angegeben, von Trautz und Thomas[2]) sicher nachgewiesen, sich in neuester Zeit auch bei pflanzenphysiologischen Untersuchungen von Klebs[3]) gefunden hat. Helles Licht vom kurzwelligen Ende des Spektrums setzte die E. M. K. nämlich herab, ebenso wie Röntgenstrahlen (gegenüber der E. M. K. im Dunkeln), während Rot und Ultrarot sie steigerten und Gelb und Grün wirkungslos schienen.

W. Nernst und H. v. Wartenberg[4]) maßen den Wasserdampfzerfall bei hohen Temperaturen und fanden ihn sehr gut darstellbar durch die fünfgliedrige Formel:

$$\log \frac{x^3}{(1-x)^2(1+0{,}5\,x)} = 11{,}46 - \frac{25030}{\vartheta} + 2{,}38 \cdot \log \frac{\vartheta}{1000} - $$
$$- 1{,}38 \cdot 10^{-4}(\vartheta - 1000) - 0{,}685 \cdot 10^{-7}(\vartheta^2 - 1000^2) \quad .$$

Daraus folgt für $t = 17^0$ und $p = 1$:

$$x = 0{,}48 \cdot 10^{-27} \quad .$$

Setzt man dies ein in die Gleichung für E, so erhält man für $p_1 = x \cdot 1$ Atm. und $p_2 = 0{,}5\,x$ sofort:

$$\underline{E = 1{,}232 \text{ Volt}} \quad ,$$

also dem Lewisschen Wert sehr naheliegend (s. S. 162). Die Wärmetönung wird man auf $\pm 1\,^0/_0$ unsicher ansehen, daher kommt eine Unsicherheit in C von $\pm 1\,^0/_0$ für $T = 290$.

Verwendet man an Stelle der verwickelten Nernst-Wartenbergschen Gleichung die sehr einfache aus der Additivität von $C_v - 3/2\,R$ folgende (s. o.):

$$\log K_p = \log\left(\frac{p^2_{H_2} \cdot p_{O_2}}{p^2_{H_2O}}\right) = -\frac{25274}{\vartheta} + 2{,}5 \log \vartheta - 2{,}59$$

(Annahme richtiger Zerfallsmessung), und setzt man an Stelle der letzten Größe die aus den molekularen Größen berechnete Integrationskonstante ein mit $-1{,}76$, so bekommt man eine ganz vorausberechnete Zahl. Man erhielte nämlich für $t = 17^0$ und $p_{H_2O} = 0{,}0191$ Atm.:

$$-\log K_p = \frac{25274}{\vartheta} - 2{,}5 \log \vartheta + 1{,}76 \quad ,$$

[1]) E. Bose und Kochan, Ztschr. f. phys. Chem. **38**. 29. 1901.

[2]) F. Thomas, Verzögerung und Beschleunigung chemischer Vorgänge durch Licht. Inaug.-Diss. Freiburg i. B. Speyer und Kärner. — M. Trautz, Phys. Ztschr. 899. 1906; Ztschr. f. Elektrochem. 550. 1907. — Eders Jahrb. f. Photogr. 1909.

[3]) C. Klebs, Zur Entwicklungsphysiologie der Farnprothallien. I. Heidelberger Akad. Ber. Math.-nat. Kl. Abt. B. 4. Abh. 1916, ebenda 1917.

[4]) W. Nernst und H. v. Wartenberg, Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 835. 1905; Ztschr. f. phys. Chem. **56**. 544. 1906.

so daß:

$$E_{17^0} = 1{,}239 \text{ bis } 1{,}20 \text{ Volt} \quad ,$$

während LEWIS[1]) als wahrscheinlichsten Wert 1,234 Volt bezeichnet hatte,
NERNST und v. WARTENBERG . . . . 1,232 Volt berechnen und
BRÖNSTED[2]) . . . . 1,224 Volt fand;

Das ist eine vorzügliche Übereinstimmung und das Ergebnis ist von so vollkommen unabhängiger Seite aus erhalten, daß man doch sehr wohl Ursache hat, zu erwägen, ob nicht die Rechnung mit Additivität von $C_v - 3/2\,R$ der bisherigen vorzuziehen sei.

Man kann nun die Knallgaskette umgekehrt benützen, um aus ihr die Dissoziation des Wasserdampfs zu bestimmen, und hier liegt der große Wert der Messungen der E. M. K. von Gasketten für die Bestimmung der Lage von Gasgleichgewichten.

Messungen von F. HABER und F. FLEISCHMANN[3]) mit Glas als Elektrolyt und Pt oder Au als Elektroden führten zum selben Wert der E. M. K. der Knallgaskette. Doch entsprach der Wasserdampf nur qualitativ der Theorie und bei Anwesenheit gleichen Gases auf beiden Seiten des Elektrolyten war die E. M. K. nie Null, deshalb immer zu subtrahieren. Platiniertes Porzellan gab bei 800° Werte, die dieselben Abnormitäten des Wasserdampfeinflusses zeigten, aber als Bestätigung des Werts gelten. F. HABER und G. W. FOSTER[4]) gaben dann eine Theorie der Wasserdampfstörungen, die sich aber auch nur qualitativ bewährte und deren Unzulänglichkeit experimentellen Schwierigkeiten zur Last gelegt wurde. F. HABER[5]) wies dann auf seine und BRUNERS Arbeit hin und regte PATTERSON[6]) zu Messungen mit geschmolzenen Ätzalkalien an. Zwischen 348 und 618° fanden sich Werte, wie der NERNSTsche. S. die folgende Tabelle, der HABER-BRUNERschen Arbeit entnommen, über die E. M.K. von Ketten Luftsauerstoff—NaOH—Wasserstoff und die nach HABER-MOSER berechnete, mit der NERNST-WARTENBERGschen gut stimmende E. M. K.[7])

Tabelle.

°C	Volt gefunden	Volt berechnet	Differenz
312	1,24	1,17	+0,07
336	1,21	—	—
360	1,20	1,16	+0,07
388	1,17	—	—
412	1,15	1,15	±0,00
472	1,07	1,14	−0,07
532	1,03	1,13	−0,10

B. Die Ozon—Sauerstoffkette.

Sie ist von besonderem Interesse, weil die an Hand des Werts für die Knallgaskette 1,232 aus Messungen der Ozonkette erhaltenen

[1]) LEWIS, Ztschr. f. phys. Chem. 55. 449. 1906.
[2]) J. N. BRÖNSTED, Ztschr. f. phys. Chem. 65. 744. 1909.
[3]) F. HABER und F. FLEISCHMANN, Ztschr. f. anorg. Chem. 51. 245; Ztschr. f. Elektrochem. 12. 415. 1906.
[4]) F. HABER und G. W. FOSTER, Ztschr. f. anorg. Chem. 51. 289.
[5]) F. HABER, Ztschr. f. anorg. Chem. 51. 356.
[6]) PATTERSON, Phil. Mag. (6) 13. 181. 1907.
[7]) MOSER, Ztschr. f. Elektrochem. 10. 697. 1904; 12. 78. 1906. — Ferner J. EGGERT, ebenda. 20. 370. 1914.

Zahlen, ganz wie die unmittelbaren Messungen an der Knallgaskette, weder zu der Mehrzahl anderer Gasgleichgewichte stimmen, noch zum Nernstschen Theorem, noch zu der von letzterem unabhängigen Trautzschen Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit. Aus der letzteren würde eine ganz außerordentliche Größe für das Ozonmolekül folgen, falls die genannte Zahl richtig wäre. Die Ursache dafür liegt in dem ganz ungewöhnlich großen Zahlwert der Integrationskonstante des Gleichgewichts. Bei der Wichtigkeit derartiger, mindestens scheinbarer Ausnahmen ist ihre eingehende Behandlung gerechtfertigt, um so mehr, als man im Besitz sehr sorgfältiger Messungen darüber ist, die von St. Jahn[1]) stammen (daselbst auch die Literatur über die Ozonpotentiale). Wir folgen hier seiner Darstellung. Gräfenberg hat Elektroden mit Ozon verschiedenen Partialdrucks umgeben, Luther und seine Schüler verwendeten Ozonlösungen verschiedener Konzentration. Die letzteren stellten fest, daß Vorgeschichte und Material der Elektroden Einfluß übt, und daß das Ozon nicht, wie zu erwarten, zweiwertig, sondern einwertig sich betätigt, so daß $E = E_0 + R\vartheta \cdot ln c$ galt und nicht $E = E_0 + \frac{R}{2}\vartheta\, ln c$. Nernst und Sand vermuteten, daß der letztere Befund durch unzureichende Polarisation des Platins bei geringen Ozonkonzentrationen zu deuten sei. E. Oberer hatte nun, wie F. Foerster erwähnte, gefunden, daß Gemische von Cobaltisulfat und Cobaltosulfat in verdünnter Schwefelsäure einer Platinelektrode Potentiale über 1,7 Volt zu erteilen vermögen und derartige Werte waren für die Ozonelektrode zu erwarten, falls die früheren Bestimmungen zu niedrig waren.

Man konnte also die Luthersche Potentialvermittlung[2]) vielleicht anwenden, die u. a. durch Abegg und seine Schüler Berücksichtigung erfahren hat bei Bestimmung von Oxydations-Reduktionsketten. Man bringt zu diesem Zweck die Gleichgewichtskonzentration der beiden Oxydstufen durch Behandlung mit Ozon zustande und mißt dann das elektrische Potential. Wenn nun beide Komponenten merkliche Gleichgewichtskonzentrationen haben, so wird die E. M. K. eine gewisse Stabilität haben gegenüber Konzentrationsschwankungen des Ozons in der Elektrode.

Die Annahme, daß Diffusionserscheinungen an der Störung der Ergebnisse Schuld trügen, ließ sich durch theoretische Erwägungen und durch den Nachweis beseitigen, daß die Rührgeschwindigkeit ohne Einfluß bleibt. Dies hat Luther und auch Jahn gefunden. Jedoch kann eine langsame Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts dazu führen, daß Verarmungen am Platin auftreten, weil das Ozon daselbst chemischem Angriff erliegt. Doch ist auch diese Adsorptionsdeutung unwahrscheinlich, weil Luther und Stuer an Iridium eine um 200 Millivolt zu niedrige Spannung fanden, aber normale zweiwertige Konzentrationsfunktion. Rühren wirkt auf beide Elektroden nicht.

Man kann ferner daran denken, daß das Ozon mit dem Elektrolyten Überschwefelsäure u. dgl. bildet und daß diese, mit dem Ozon nicht im Gleichgewicht stehend, das Potential beeinflussen. Doch haben Gräfenberg und Luther und Inglis beobachtet, daß die E. M. K. an Platin von Art und Konzentration der Säure nicht abhängt. Nun wäre immerhin noch eine Primärbildung von H_2O_2 an Stelle von Wasser denkbar oder sonst ein Wasserstoffsuperoxyd, das dann irreversibel, also nicht stromliefernd zerfiele. Endlich kann man eine Entstehung instabiler, aber potentialbildender Ir- und Pt-

---

[1]) St. Jahn, Ztschr. f. anorg. Chem. **60**. 292. 1908.

[2]) Über Potentialübertragung siehe die Arbeit von F. Fischer, Ber. d. Naturforscher-Gesellschaft Freiburg i. B. **15**. 1. 1904 und frühere zum Teil damit identische Versuche von R. Luther, Ztschr. f. phys. Chem. **36**. 385. 1901 und Bemerkungen von Abel, ebenda. **37**. 623. 1901.

Oxyde annehmen und dieser durch die NERNSTsche Auffassung der Knallgaskettenmessung BOSEs schon nahegelegte Gedanke schien ST. JAHN am meisten einzuleuchten.

Für das Verhältnis $Co^{III}:Co^{II}$ gewinnt JAHN den Wert 1,785 Volt an Hand von Versuchen mit und ohne Kobaltoxyd.

Ohne Polarisationskatalysator ergibt Pt und Ir ein viel zu niederes Potential, unabhängig vom Rühren. Also hat man chemische Polarisation und das „Derivat des Ozons, das die Edelmetalle oxydiert", bildet sich zu langsam nach oder aber die Oxydation der Metalle an sich geht zu langsam. Am Ir ist das Potential um 0,02 Volt mehr zu klein als am Platin. Für den stationären Zustand an den Metallen findet man also genähert eine Gleichung:

$$C^{m'}_{\text{Ozon}} = k \cdot C^{m}_{\text{hyp. Oxyd}} \quad .$$

Die m können bei der chemischen Verschiedenheit von Ir und Pt nach WÖHLER sehr wohl verschieden sein und daher kann man sehr wohl am einen Metall einen einwertigen, am anderen einen zweiwertigen Vorgang vorgetäuscht bekommen. Diese Erklärung stammt von LUTHER und paßt zu den weiteren Befunden.

Man kann nun eine Kobaltsulfatlösung in 5—6 Tagen zum Gleichgewicht oxydieren und diese Lösung an die Elektroden gebracht, wird sie schneller oxydieren als das Ozon selbst, so daß man richtigere Werte bekommt. Es findet sich 1,760 Volt am Pt, 1,700 am Ir.

Fügt man schließlich Kobaltoxyd der Elektrode zu, so steigert dies die Schnelligkeit der Übertragung weiter und jetzt kann sich das hypothetische Oxyd bis zum Gleichgewicht bilden.

JAHN weist dann weiter darauf hin, daß zwischen dem zweiten Wasserzersetzungspunkt (1,67 Volt) und der Ozonbildung kein Zusammenhang besteht, da bei diesem Potential die Ozonbildung nicht weit genug kommt. Er faßt die Ozonbildung als Nebenreaktion beim Zerfall der durch Entladung von OH entstandenen instabilen Oxyde auf. Es könne sich auch schon reaktionskinetisch kein Ozon bilden primär vor dem Sauerstoff, denn am Platin herrscht chemische Polarisation und das Ozon reagiert langsam mit dem Metall und ein aus ihm entstehender Körper, der schnell mit dem Metall reagiert, würde sich langsam bilden.

JAHN berechnet dann die Stabilität des Ozons aus der E.M.K. Er setzt das Mindestpotential der Ozonkette bei Atmosphärendruck mit 1,85 Volt an und gewinnt aus den Ergebnissen von GRÄFENBERG, LUTHER und POKORNY den oberen Grenzwert 1,93 Volt. Endlich benützt er als wahrscheinliches Mittel 1,90 Volt.

So bekommt er aus den Gleichungen:

$$\begin{array}{lr} 2O_3 + 2H_2 = 2O_2 + 2H_2O \ldots\ldots & + 4F \cdot 1{,}90 \\ O_2 + 2H_2 = 2H_2O \ldots\ldots\ldots & + 4F \cdot \underline{1{,}25} \\ & 0{,}65 \end{array}$$

Unter bestimmten Annahmen über die spezifischen Wärmen und mit der Wärmetönung 34100 cal kommt er zu dem Ausdruck:

$$\log K = \frac{7500}{\vartheta} + 0{,}88 \cdot \log \vartheta - 5{,}6$$

für konstanten Druck und die Reaktion:

$$3/2\,O_2 = O_3 \quad .$$

Bei der üblichen Rechnung mit ungebrochenen Molzahlen wäre also die Integrationskonstante 11,2 (!), während rund 3 nach Nernst zu erwarten stünde und die mögliche Abweichung hoch gegriffen ± 2 wäre! Nach Trautz berechnet sich ein Sollpotential von rund 2,05 Volt. Der Fehlbetrag an den Messungen liegt also in derselben Größenordnung wie bei der Knallgaskette, was vielleicht zusammenhängt.

C. Die Stickoxydul—Wasserstoffkette.

Hier liegen einige von M. A. Hunter[1]) auf Nernsts Veranlassung unternommene Versuche vor, die mit nach Wilsmore platinierter Platinfolie als Elektroden und mit Schwefelsäure und Kalilauge als Elektrolyten durchgeführt wurden. So fanden sich die Zahlen:

H_2SO_4	20°	0,905 Volt
KOH	20°	0,941 Volt
	100°	0,78—0,81 Volt

während eine Knallgaskette bei 100° mit KOH rund 0,91 Volt lieferte.

Wenn die Reaktion:

$$N_2O + H_2 = H_2O + N_2$$

den Strom liefert, so kann man aus der Wärmetönung das Potential berechnen nach:

$$E = + \frac{8{,}61 \cdot 10^{-5} \cdot 293 \cdot 2{,}3026}{2} \left(\log \frac{(N_2O)(H_2)}{(H_2O)(N_2)} - \log K \right)$$

und es wird nach den Trautzschen Gleichungen recht angenähert sein müssen:

$$\log K = - \frac{19012}{\vartheta} - 1 = - 65{,}887 = \text{rund} - 66 \quad ,$$

da $Q_0 = 69200 + 17740 = 86940$, also:

$$E = 1{,}91 \text{ Volt}$$

für den Fall, daß die Konzentrationen 1 sind. Da nun die Konzentrationen von H_2O und N_2 beide unterhalb einer Atmosphäre lagen, so müßte E noch größer gewesen sein, wenn die Elektroden wirklich polarisiert gewesen wären. Hunter hat angenommen, daß seine Elektroden sich nicht polarisiert hatten und ist damit offenbar im Recht. Es wird von Interesse sein, ob spätere Messungen mit Potentialübertragung, ähnlich wie Jahn beim Ozon verfuhr, die obige Zahl liefern werden, die, wie man sieht, dem Ozonpotential außerordentlich nahe liegt, oder ebenfalls zu tief bleiben.

D. Die Kohlenoxyd-Knallgaskette.

Haber und Moser[2]) maßen zwischen Platinschwammelektroden mit glühendem Glas als Elektrolyt bei $\vartheta = 717$ und bei $\vartheta = 791$. Es fand sich bei $\vartheta = 791$ mit einem Gemisch von 96,1 CO_2, 1,6 CO und 2,2 N_2 auf der einen und O_2 auf der anderen Seite 0,959 Volt.

Aus Näherungs-Formeln nach Trautz berechnet sich ein höherer Betrag.

Die Verfasser haben auch die Knallgaskette nochmals gemessen und finden mit derselben Anordnung wesentlich zu hohe Werte, 30—40 Millivolt über dem

---

[1]) M. A. Hunter, Ztschr. f. phys. Chem. 53. 441. 1905.

[2]) F. Haber und Moser, Ztschr. f. Elektrochem. 11. 593—609. 1905.

nach NERNST-WARTENBERG berechneten. Die Abweichung wurde u. a. auf Adsorption, Aufschließung des Glases usw. geschoben.. Die Messungen mit Glas und Porzellan als Elektrolyten, die von HABER[1]) und seinen Schülern angestellt wurden, sind, soweit sie dazu stimmen, als Belege für die NERNST-WARTENBERGschen Messungen an der Wasserdampfdissoziation beigezogen worden.

E. Die Wasserstoff-Bromkette.

Die Messungen von BODENSTEIN und GEIGER[2]) lassen sich nach der Gleichung:

$$E = 0{,}03004 \cdot \left(\log \frac{(H_2)\,(Br_2)}{(HBr)^2} - \log K\right) \qquad [(H_2) \text{ usw. sind die Partialdrucke}],$$

worin nach NERNST:

$$\log K = -\frac{5223}{\vartheta} + 0{,}553 \log \vartheta - 2{,}72$$

darstellen und man findet dann:

Partialdruck mm Hg			E	
H_2	Br_2	HBr	berechnet	beobachtet
742,5	0,682	12,0	0,5748	0,573
753,6	1,509	2,25	0,6290	0,625
760,6	1,448	1,19	0,6452	0,636

Man kann demselben Gleichgewicht gerecht werden auch ohne das logarithmische Glied in der Formel für $\log K$[3]), mittels des Ausdrucks:

$$\log K = -\frac{5335{,}7}{\vartheta} - 1{,}02 \quad ,$$

der aus unmittelbaren Messungen des Gasgleichgewichts bei hohen Temperaturen abgeleitet ist und auch sehr gut zu den Moleküldurchmessern paßt[4]).

F. Die Wasserstoff-Jodkette.

STEGMÜLLER[5]) maß die Dampfdrucke von HJ-Lösungen und die E. M. K. der Kette und erhielt die in der folgenden Tabelle angeführten Werte. NERNST hat mit dem Ausdruck:

$$\log K = -\frac{540{,}4}{\vartheta} + 0{,}503 \log \vartheta - 2{,}35$$

die E. M. K. berechnet. Die auf der Additivität der inneren Atomwärmen fußende einfache Formel von TRAUTZ:

$$\log K = -\frac{632{,}0}{\vartheta} - 0{,}81$$

---

[1]) F. HABER, Ztschr. f. anorg. Chem. 51. 245; Ztschr. f. Elektrochem. 12. 415; Ztschr. f. anorg. Chem. 51. 289. 356; Phil. Mag. (6) 13. 181. 1907.
[2]) M. BODENSTEIN und A. GEIGER, Ztschr. f. phys. Chem. 49. 70. 1904.
[3]) M. TRAUTZ, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 95. 79. 1916.
[4]) M. TRAUTZ, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 96. 1. 1916.
[5]) STEGMÜLLER, Ztschr. f. Elektrochem. 16. 91. 1910.

stellt Stegmüllers Messung bei gewöhnlicher Temperatur gut dar. Ob die Messungen bei den erhöhten Temperaturen nicht durch unbekannte Störungen entstellt sind, ist zweifelhaft. Denn die Wärmetönung, die man aus dem Gang der E. M. K. berechnet, ist nicht konstant und da sich die genannte Additivität der $C_v - 3/2\,R$ sonst ausreichend bewährt hat, so bleibt die Frage offen, ob man hier die Abweichungen von ihr noch berücksichtigen muß[1]) oder die vermutete Störung der Messung vorliegt. Die Zahlen sind nach der Formel von Nernst und im übrigen analog den für HBr gegebenen Formeln berechnet.

Tabelle.

ϑ	H_2 Atm.	J_2 10^{-4} Atm.	HJ 10^{-4} Atm.	E beobachtet	E berechnet	Differenz
	Partialdrucke					
304,6	0,98	0,188	0,0121	0,3028	0,3016	
						+0,0012
304,6	0,98	0,166	0,112	0,2410	0,2415	
						−0,0005
328,2	0,95	0,934	0,107	0,2789	0,2808	
						−0,0019
328,2	0,95	0,882	0,872	0,2177	0,2207	
						−0,0030
354,6	0,828	4,57	0,964	0,2466	0,2535	
						−0,0069
354,6	0,828	4,76	0,67	0,1809	0,1950	
						−0,0081

G. Die Wasserstoff-Cyankette.

R. Naumann[2]) maß die Kette mit KCN-Lösungen, teils mit, teils ohne Säurezusatz und fand rasche Zersetzung der Lösungen, womit ein Abfall der E. M. K. verbunden war. Immerhin erhielt er ziemlich gut übereinstimmende Werte, wie folgende Tabelle zeigt:

Lösung	t^0	E.M.K.
0,1 KCN	25	0,984
	0	1,042
0,01 KCN	25	1,111
	50	1,171
0,002 KCN	25	1,125
0,001 KCN	25	1,160
500 ccm 0,1 KCN + 50 ccm 1,032 H_2SO_4	25	0,835
400 ccm 0,01 KCN + 5 ccm 1,032 H_2SO_4	25	0,904

Eine Deutung für diese Zahlen fehlt heute noch.[3])

E. Baur behandelte die N_2-H_2-Kette und wählte als Elektrolyt ein Gemisch von $NH_4NO_3 + NH_3$ oder wäßriges Ammoniak.

Interessant wären nach Cantor[4]) Ketten analog der Daniellschen nach dem Schema:

$$Cl/HCl/HBr/Br\ ,$$

wobei der Vorgang folgender wäre:

$$HCl + Br = HBr + Cl$$

[1]) M. Trautz, Heidelb. Akad. Ber. Abt. A. 1917.

[2]) R. Naumann, Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 199. 1910.

[3]) M. Trautz, Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 778. 1910.

[4]) M. Cantor, Winkelmanns Handb. d. Phys. 3. Aufl. IV. 1. 823.

und die E. M. K. sich durch Messung des Gasgleichgewichts mit der Theorie vergleichen ließe. Gerade hier freilich ist die Messung mangels geeigneter Methoden besonders schwierig. Denn bei der Reaktion, die wahrscheinlich dem Schema:

$$HCl + Br_2 = HBr + Cl_2$$

folgen würde, findet keine Volumänderung statt, und bei der Ähnlichkeit der tauschenden Stoffe ist die chemische Bestimmung unbequem.

Es versteht sich, daß die Gleichungen für Gasketten ohne weiteres auch dann gelten, wenn der Elektrolyt ein geschmolzenes Salz ist und auch dann noch, wenn man an Stelle des einen Gases darüber ein Metall bringt, dessen Dampfdruck bei der betreffenden Temperatur man kennt. G. CHAPERON[1]) hat auf dieser Grundlage eine allgemeine Theorie der E. M. K. entworfen, ebenso A. H. BUCHERER[2]). Die Messungen an geschmolzenen Salzen, die man in erster Linie der R. LORENZschen Schule verdankt, sind schon anläßlich der HELMHOLTZ-GIBBSschen Formel besprochen worden.

5. Einfluß von Druck-, Spannungs- und Magnetisierungszustand von Teilen der Elemente auf die E. M. K.

Ein Einfluß des Aggregatzustandes neben dem der Temperatur besteht insofern nicht, als der II. Hauptsatz der Thermodynamik für das Gleichgewicht fordert, daß feste und flüssige Elektroden keine Potentialdifferenz gegeneinander zeigen. Zwar hatte REGNAULT[3]) zwischen festem und flüssigem Gallium solche Potentialdifferenzen zu finden geglaubt, aber RAOULT[4]) und LASH MILLER[5]) konnten nur die Forderungen der Thermodynamik bestätigen.

Wohl aber muß thermodynamisch ein Einfluß ungleichmäßigen Drucks sicher bestehen. Befindet sich die eine Elektrode unter dem Druck P, die andere unter P' und sind V und V' die zugehörigen Volumina, darf man ferner absehen von der Volumänderung des Elektrolyten, so muß die E. M. K. bestimmt sein durch die Gleichung:

$$-E\delta e = \delta F + P\delta V + P'\delta V' \quad .$$

Wenn f und f' die freien Energien der Elektroden pro Gramm sind, k der Kompressibilitätskoeffizient und v das spezifische Volum der Elektroden, so ergibt sich:

$$f' = f + \frac{kv}{2}(P'^2 - P^2) \quad .$$

Scheidet sich das Metall bei Stromschluß an der Elektrode mit dem Druck P ab, so wird:

$$\delta V = mv\delta e \quad \text{und} \quad \delta V' = -mv\delta e$$

und da k klein ist, so kann man $f = f'$ setzen und erhält:

$$E = (P' - P)\,mv \quad .$$

DES COUDRES[6]) verdankt man die Theorie und Untersuchung dieser Einflüsse und dessen der Zentrifugalkraft auf die E. M. K. Vgl. auch R. R. RAMSAY[7]).

1) G. CHAPERON, Beibl. **11.** 166. 1887.
2) A. H. BUCHERER, Thermodynamische Theorie. Freiberg 1897.
3) REGNAULT, Compt. rend. **86.** 1457. 1878.
4) F. RAOULT, Compt. rend. **68.** 643. 1869.
5) LASH MILLER, Ztschr. f. phys. Chem. **10.** 459. 1892.
6) TH. DES COUDRES, Wied. Ann. **46.** 292. 1892; **49.** 284. 1893; **57.** 232. 1896. — Vgl. auch R. R. RAMSAY, Phys. Rev. **13.** 1. 1901.
7) R. R. RAMSAY, Ztschr. f. phys. Chem. **41.** 121. 1902.

DES COUDRES setzte eine auf Pergamentpapier ruhende Quecksilbersäule der Höhe h so in eine Hg-Lösung, daß eine zweite darin befindliche Hg-Fläche in Höhe des Pergaments lag. Man berechnet E, indem man unendlich große Lösungsmenge und vollkommene Durchmischung voraussetzt. Die maximale Arbeit für Durchgang von $1\,F$ wird $200 \cdot hg$ Grammzentimeter, da das Atomgewicht 200 ist. Also:

$$E = \frac{200 \cdot h}{96500 \cdot 1098} \text{ Volt} \quad .$$

So fand sich:

Druck in cm	E Volt	
	berechnet	beobachtet
36	$7{,}2 \cdot 10^{-6}$	$7{,}4 \cdot 10^{-6}$
46	9,3	10,5

Setzt man zwei Quecksilbersäulen der beschriebenen Art übereinander, so daß die Höhendifferenz h zwischen den Elektroden dieselbe ist, so erhält man eine kleinere E. M. K. und die Überführungszahl geht in sie ein. Denn es kommt dann darauf an, ob das hinaufwandernde Ion schneller wandert und schwerer ist, als das absteigende. Der Strom geht von oben nach unten, wenn mehr positive Ionen von oben kommen. R. R. RAMSAY[1]) fand in der Tat einen von unten nach oben gehenden Strom zwischen Zinkelektroden in 10⁰/₀iger $ZnSO_4$-Lösung.

Hieran haben R. C. TOLMAN[2]) und seine Mitarbeiter wertvolle Untersuchungen angeschlossen. Die E. M. K. zwischen Elektroden am zentralen und am peripheren Ende Elektrolyt enthaltender Röhren wurde gemessen mit einem sehr sinnreich durchkonstruierten Apparat. War DES COUDRES mit seinen Gravitationszellen bis auf das Produkt Höhe · Schwerebeschleunigung = 360000 gekommen, und mit seinem Zentrifugalapparat bis auf 583000, so kam TOLMAN noch rund 200mal höher, auf 114000000. Sind die radialen Abstände der Elektroden r_1 und r_2, n die Zahl der Umdrehungen pro · Sekunde und bedeutet M_s das Molekulargewicht des Salzes, dessen Lösung die Dichte d hat, dessen Kation die Überführungszahl T_s haben soll, hat man ferner als Anion Jod gewählt und eine Jodelektrode eingesetzt (Atomgewicht des Jods $= M_j$ und bezeichnet man als Partialvolum v_s des Salzes die Volumänderung der praktisch unendlich verdünnten Lösung durch Zufügen eines Gramms, definiert man schließlich das Partialvolum des Jods ebenso als v_{j_s}, so läßt sich bei Betrachtung der von der Zentrifugalkraft geleisteten Arbeit leicht der Ausdruck:

$$|10^7| EF = 2\pi^2 n^2 \left(r_2^2 - r_1^2\right) \left(T_s M_s (1 - v_s d) - M_j (1 - v_{j_s} d)\right)$$

ableiten. Die Messungen ergaben die Überführungszahlen in recht gutem Einklang mit anderen Messungen.

Über Dehnung reinen Eisens, wo die E. M. K. unverändert blieb, s. RICHARDS und BEHR.[3])

---

[1]) R. R. RAMSAY, Ztschr. f. phys. Chem. **41.** 121. 1902.

[2]) R. C. TOLMAN, Journ. Amer. Chem. Soc. **33.** 121. 1911. Hier die neuere Literatur; **34.** 466. 1914.

[3]) RICHARDS und BEHR, Ztschr. f. phys. Chem. **58.** 301. 1907. — F. FOERSTER, Über Rosten des Eisens. Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 980. 1910. — LE BLANC, Ein Demonstrationsversuch über ungleiche Beschaffenheit von Eisenflächen. Lehrb. d. Elektrochem. 6. Aufl. 1914. 191. — E. GUILLAUME, Arch. sc. phys. et nat. (4) **24.** 389.

HURMUZESCU[1]) befaßte sich mit dem Einfluß der Torsion drahtförmiger Elektroden.

Ferner besteht, wie DUHEM ableitete, ein Einfluß der Magnetisierung der Elektroden. Er fand die freie Energie der magnetisierten Elektrode pro Gramm zu:

$$f' = f - \frac{\mu M^2 v}{2} \quad .$$

In dem Zusatzglied zu der freien Energie f der nicht magnetisierten Elektrode bedeutet M die Feldstärke, μ die Permeabilität. Läßt man auch hier die Beeinflussung des Elektrolyten beiseite, so wird:

$$E = (f - f')\, m' \quad \text{oder} \quad = \frac{\mu\, M^2 v\, m'}{2} \quad .$$

A. H. BUCHERER[2]) hat eine einfache Ableitung der DUHEMschen Gleichung gegeben und sich mit ihrer Prüfung am Experiment befaßt. Er schließt auf einen geringeren Dampfdruck des magnetisierten Eisens. R. PAILLOT[3]) maß später mit sehr starken Feldern den Einfluß der Magnetisierung und ihren Temperaturkoeffizienten.

III. Kinetische Theorieen der E. M. K.

Grundlage dieser Theorieen ist die ARRHENIUSsche Dissoziationstheorie, an deren Stelle heute eine bessere Theorie noch nicht gesetzt worden ist. Deshalb soll auch nur sie hier berücksichtigt werden.[4])

Man kann nun die Ionenvorstellung von ARRHENIUS zunächst mit der Thermodynamik verknüpfen und dies ist vergleichbar mit dem Experiment dann möglich, wenn man für gelöste Ionen in verdünnten Lösungen das Gasgesetz als gültig annimmt, ebenso wie für gelöste neutrale Moleküle in verdünnten Lösungen. Damit schließt man sich den VAN T'HOFFschen Vorstellungen an. Dabei sind aber Widersprüche zu beachten, die bis heute befriedigende Lösung nicht gefunden haben. Es sind folgende:

1. Die Anwendung des Gasgesetzes auch auf Ionen führt dazu, aus Gefrierpunktserniedrigungen binärer Elektrolyte ihren Zerfallsgrad abzuleiten Aus ihm wieder ist die Gleichgewichtskonstante zu berechnen, indem man n^2/n' bildet, das Quadrat der Ionenkonzentration, dividiert durch die Konzentration des nicht Zerfallenen. Es müßte bei verdünnten Lösungen unabhängig sein von der Gesamtkonzentration $n + n'$. Das Gesetz verdünnter Lösungen sollte doch noch für 0,4%ige Lösungen mindestens Geltung haben, um leidlich als gewiß angesehen werden zu können. Doch ist selbst das nicht der Fall. Denn die genauen Bestimmungen an höchstens so konzentrierten Lösungen von NaCl in H_2O, die LOOMIS und HAUSRATH angestellt haben[5]), liefern nur eine größenordnungsweise Konstanz und zeigen einen ganz ausgesprochenen Gang, so daß man sicher sein kann, daß grundsätzliche Wider-

---

[1]) D. HURMUZESCU, Beibl. **27.** 375. 1903.

[2]) A. H. BUCHERER, Grundzüge einer thermodynamischen Theorie usw. Freiburg 1897. Wied. Ann. **58.** 564. 1896.

[3]) R. PAILLOT, Compt. rend. **131.** 1194. 1900; **132.** 1318. 1901. — Siehe auch W. RATHERT, Ztschr. f. Elektrochem. **20.** 145. 1914; daselbst auch weitere Literatur.

[4]) Neuere Versuche s. SNETHLAGE, Ztschr. f. phys. Chem. **90.** 1. 139. 1915.

[5]) H. JAHN, Ztschr. f. phys. Chem. **37.** 493. 1901.

sprüche zwischen dem Experiment und den seiner Berechnung zugrunde liegenden Annahmen bestehen. Das zeigt die folgende Tabelle:

$n + n'$	$n^2/n' = K$	$n + n'$	$n^2/n' = K$
0,006945	**0,253**	**0,03**	**0,313**
0,001223	**0,217**	**0,04**	**0,363**
0,01855	**0,249**	**0,05**	**0,421**
0,02498	**0,282**	**0,06**	**0,500**
0,02	**0,289**	**0,07**	**0,517**

Ähnliche Reihen erhält man mit manchen anderen Elektrolyten. Zuerst wird man versuchen, die Abweichungen durch Solvate zu deuten und so durch die „chemische Annahme" zu erreichen, daß man einen grundsätzlichen Widerspruch gegen die angenommenen allgemeinen Gesetze vermeidet. Bei der heute noch sehr weitgehenden Willkür in diesen Annahmen jedoch hat das wenig praktischen Wert und schließlich nur die Bedeutung, daß man solche chemische Annahmen als eine mögliche Deutung der Abweichungen kann gelten lassen.

Formal über die Widersprüche wegzukommen, indem man Wechselwirkung der gelösten Teilchen annimmt, ist natürlich auch immer möglich. Jahn hat diesen Weg beschritten und führt naturgemäß dabei so viele Konstante ein, daß eine zahlenmäßige Übereinstimmung mit der Erfahrung erzielt wird. Nun ist aber gerade die wichtigste Voraussetzung die der Unabhängigkeit der Ionen, wie der gelösten Moleküle in Analogie zu den Gasmolekülen, und deshalb kann eine ungedeutete rechnerische Berücksichtigung der Abweichungen bestenfalls als vorläufig angesehen werden.

Nimmt man trotz dieser Widersprüche an Hand „chemischer" Hilfsannahmen das Gasgesetz auch für gelöste Elektrolyte als gültig an, so wird man folgern, daß man aus Gefrierpunktserniedrigungen und Dampfdruckerniedrigungen in verdünnten Lösungen angenähert die Zerfallsgrade der Elektrolyte bestimmen kann. Damit kommen wir zum zweiten Widerspruch.

2. Arrhenius leitet eine Beziehung zwischen dem Zerfallsgrad und der Leitfähigkeit ab, indem er die Voraussetzung einführt, daß die Beweglichkeit der Ionen nicht von der Konzentration abhängt. Diese Voraussetzung trifft auch nur mit einer gewissen Annäherung zu und so kann die aus derartigen Rechnungen abgeleitete Zerfallskonstante auch im allgemeinen nur angenähert konstant sein. Die Ergebnisse der Gefrierpunkts- und der Leitfähigkeitsmessungen stimmen wiederum untereinander nicht überein im allgemeinen Fall. Das ist selbstverständlich, weil die Ursachen für die Ungenauigkeit jeder einzelnen dieser beiden Beziehungen z. T. verschieden sind. Das Verdünnungsgesetz, das die beiden zugleich als gültig voraussetzt, hat sich nur für schwache Elektrolyte bewährt und stimmt auch bei sehr verdünnten Lösungen starker Elektrolyte nicht. Ob die Ursache der Unstimmigkeiten beider Voraussetzungen und der Ableitungen daraus nur in der „chemischen Annahme" (Hydratisierung, Isomerisierung usw.) liegen oder nicht, ist heute noch unentschieden. Wahrscheinlich ist es jedoch nicht. Denn die Gefrierpunktsmessungen an sehr verdünnten NaCl-Lösungen u. dgl. sind zwar formal damit zu deuten, aber solche Deutungen haben noch zu wenig Einleuchtendes vom chemischen Standpunkt aus.

Die Bestimmung der Ionenkonzentration ist also heute mindestens nicht genau, vielleicht unsicher; Folgerungen daraus müssen dieselbe Besonderheit aufweisen. Wenn man trotzdem sich der genannten Mittel bedient, so ist das begründet durch die sehr zahlreichen Übereinstimmungen, mindestens der Größenordnung nach, die man durch ihre Einführung erhält. Bis zur systema-

tischen Deutung der systematischen Abweichungen wird man mit Nutzen daran festhalten, ohne jedoch ihren z. T. widersprechenden Charakter aus den Augen zu verlieren. Sicher sind im Gegensatz dazu die thermodynamischen Ausdrücke. Mit Recht hat CANTOR auch darauf hingewiesen, daß man bei thermodynamischen Ableitungen z. T. Gebrauch davon machte, daß eine z. T. elektrolytisch dissoziierte Lösung prinzipiell ohne Veränderung ihrer molekularen Zusammensetzung könne vergast und zwar in den Zustand idealen Gases gebracht werden. Die Zulässigkeit dieser Annahme ist mindestens zweifelhaft. Nicht, weil man den Übergang nicht in der Tat verwirklichen könnte, sondern weil erst nachgewiesen werden muß, daß er, wenn er stattfindend gedacht wird, nicht mit bekannten Naturgesetzen in Widerspruch kommt.

Wir gehen nun zu der NERNST-PLANCKschen Theorie der E. M. K. über, wie sie auf Grund der beiden genannten Annahmen errichtet wurde.

Die Bezeichnungen sind dabei folgende: $p_1 v = n_1 R \vartheta$ soll für den gelösten Stoff gelten. v sei gleich 1. Der osmotische Druck p_1 setzt sich aus den unabhängigen Partialdrucken der neutralen Moleküle und Ionen zusammen. Der Bruchteil a des Elektrolyten sei in Ionen zerfallen. Bei unendlicher Verdünnung wird dann der Thermodynamik zufolge $a_\infty = 1$; a heißt auch der Aktivitätskoeffizient. Die Bewegung der einzelnen Ionen wird analog den Gasen nur durch den Partialdruck der Ionen derselben Art beeinflußt, ihre Geschwindigkeit wird wegen der Größe der entgegenstehenden Reibung der treibenden Kraft proportional gesetzt und heißt pro Krafteinheit die Beweglichkeit des Ions. Die elektrolytische Leitung soll nur durch die Bewegung der Ionen stattfinden. Endlich ist noch nach ARRHENIUS die molekulare Leitfähigkeit L proportional dem Dissoziationsgrad:

$$L = a L_\infty \quad .$$

NERNST[1]) hat sich von den Vorgängen bei der elektrischen Erregung von Elektrolyten einfache Vorstellungen gebildet.

Bei Berührung zweier Elektrolyte soll die Diffusion der Elektrolyte das Ergebnis bestimmen. Die Diffusion der neutralen Moleküle bleibt ohne Wirkung. Diejenige der Ionen erzeugt dann zwischen zwei verschiedenen Lösungen eine Potentialdifferenz, wenn im Augenblick, wo beide in Berührung kommen, mehr Ionen des einen Vorzeichens aus der Lösung a in die Lösung b übertreten, als solche des anderen. Dieser Ionenüberschuß rührt her von der größeren Beweglichkeit dieser Ionen und führt schon nach Überführung einer winzigen Stoffmenge infolge der sehr hohen Ionenladungen zu einer gegenseitigen Ausgleichung der Geschwindigkeiten. Alsdann gehen durch die Berührungsfläche ebensoviele positive wie negative Ionen, und die anfänglich erzeugte Potentialdifferenz steigt nicht weiter. Diese höchst anschauliche Auffassung trifft zweifellos das Wesen der Sache.

Bei Berührung eines Metalls mit einem Elektrolyten wird ein ähnliches Bild gewählt. Metalle sollen danach nur in Form von Kationen in Lösung gehen können. Durch ihre Abwanderung ladet sich das Metall entgegengesetzt, bis die Anziehung der entgegengesetzten Ladungen einen stabilen Gleichgewichtszustand herbeiführt. Das ist wiederum wegen der sehr großen Elementarladung schon bei winzigsten Mengen der Fall. Dem Metall wird eine Kationen ausstoßende Kraft zugeschrieben, der elektrolytische Lösungsdruck. Bei neutralen Molekülen soll ebenfalls ein Lösungsdruck vorhanden sein, dem bei Sättigung durch den osmotischen Druck das Gleichgewicht gehalten wird.

Wie kleine Mengen dabei aus einem Metall in die Lösung überzugehen brauchen, um infolge der geweckten elektrostatischen Kräfte weiteren Über-

[1]) W. NERNST, Ztschr. f. phys. Chem. 2. 613. 1888

gang zu verhindern, zeigt eine Rechnung von KRÜGER[1]). Zink, in eine an Zn -Ionen normale Lösung getaucht, sendet $3 \cdot 10^{-6}$ mg pro Quadratzentimeter in Lösung.

Bei Berührung eines mit seinem schwerlöslichen Salz bedeckten Metalls mit einem Elektrolyten wird dem Metall ein elektronegativer Lösungsdruck zugeschrieben, der Anionen aus dem Salz in die Lösung treibt.

Die Arbeit, die man leisten muß, um eine bestimmte Menge Ionen am Metall auszuscheiden, ist gleich derjenigen, die man aufwenden muß, um die selbe Menge einzutreiben in eine Lösung, deren osmotischer Druck gleich dem elektrolytischen Lösungsdruck.

Auf diesen Grundlagen ruht die NERNSTsche Theorie.

Für Diffusionspotentialdifferenzen macht er folgende Ableitung für eine ungleichmäßig konzentrierte Lösung eines binären Elektrolyten. n sei die Konzentration (g-Ionen/Volumeinheit), die für beide Ionen gleich ist und soll, wie deshalb auch der Partialdruck der Ionen, nur abhängen von x, in welcher Richtung die Diffusion erfolgt. Ist φ das elektrische Potential, so wird die in Richtung x treibende Kraft pro g-Ion und Längeneinheit für das Kation:

$$-\frac{1}{n} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} - e \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad ;$$

für das Anion:

$$-\frac{1}{n} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + e \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad .$$

Sind u und u' die Beweglichkeiten für Kation und Anion, so gehen durch die Flächeneinheit senkrecht zu x pro Zeiteinheit:

$$z_k = nu\left(-\frac{1}{n} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} - e \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right) \text{ Kationen und}$$

$$z_a = nu'\left(-\frac{1}{n} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + e \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right) \text{ Anoinen} \quad .$$

Sobald der stationäre Zustand erreicht ist, müssen die beiden Zahlen gleich sein, sonst bliebe die Lösung nicht elektrisch neutral. Daher bekommt man die Potentialdifferenz $\varphi_1 - \varphi_2$ zwischen den Stellen, wo die osmotischen Drucke der einzelnen Ionenarten p_1 und p_2 sind:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{R\vartheta}{e} \cdot \frac{u' - u}{u' + u} \cdot ln \frac{p_1}{p_2} \quad .$$

Dies ist die Grundgleichung, von der ausgegangen wird, soweit es sich um Diffusionspotentiale handelt.

Soll die Potentialdifferenz an einer Metallelektrode berechnet werden, so kann man unter Benützung der Annahmen über die Arbeitsleistung des Lösungsdrucks, die schon besprochen wurden, thermodynamisch zu dem Ausdruck gelangen:

$$\varphi_a - \varphi_1 = \frac{R\vartheta}{e} \cdot ln \frac{p_1}{P}$$

für die Anode und analog für die Kathode.

Konzentrationsketten mit Überführung haben danach die Potentialdifferenz:

$$(\varphi_a - \varphi_1) + (\varphi_1 - \varphi_2) + (\varphi_2 - \varphi_k) = \varphi_a - \varphi_k \quad .$$

[1]) F. KRÜGER, Ztschr. f. phys. Chem. 35. 18. 1900.

Bei denen **erster Art** findet man so durch Summierung der entsprechenden drei Ausdrücke:

$$E = \varphi_k - \varphi_a = -\frac{R\vartheta}{e} \cdot \frac{2u'}{u+u'} \cdot ln\frac{p_1}{p_2} \quad .$$

Dieselbe Gleichung erhält man aus der rein thermodynamischen Gleichung für die E. M. K. von Konzentrationsketten 1. Art mit Überführung dann, wenn man die Annahme macht, daß für gelöste Elektrolyte das Gasgesetz gilt (Annahme 2). Dann ist nämlich für die Konzentration N gelösten Stoffs (Ionen + Moleküle) ihr Einfluß auf die freie Energie der Lösung gegeben durch:

$$\frac{\partial F(xy)}{\partial N} = R\vartheta\, ln\, N + \text{const.}$$

Darin hängt const. nicht mehr von der Konzentration, sondern nur noch von der Temperatur ab. Haben wir, wie oben n als Konzentration der Ionen und n' als solche der Moleküle, so muß für das Gleichgewicht gelten:

$$\frac{2\,\partial F(xy)}{\partial n} - \frac{\partial F(xy)}{\partial n'} = 0 \quad .$$

Löst man in der Lösung ein weiteres Mol M auf, und sind davon a dissoziiert, so wächst die freie Energie der Lösung um:

$$M \cdot \frac{\partial F(xy)}{\partial x} \quad ,$$

falls die Lösung x Gramm Gelöstes enthält. Die Ionenkonzentration wächst um $2a$, die der unzersetzten Moleküle um $(1-a)$, so daß man erhält:

$$M \cdot \frac{\partial F(xy)}{\partial x} = 2a \cdot \frac{\partial F(xy)}{\partial n} + (1-a)\frac{\partial F(xy)}{\partial n'}$$

und bei Berücksichtigung der Gleichgewichtsbedingung:

$$M \cdot \frac{\partial F(xy)}{\partial x} = \frac{\partial F(xy)}{\partial n'} = \frac{2\,\partial F(xy)}{\partial n} \quad ,$$

so daß man erhält:

$$\frac{d}{dh}\left(\frac{\partial F(xy)}{\partial x}\right) = \frac{R\vartheta}{M} \cdot \frac{d}{dh}\, ln\, n' = \frac{2R\vartheta}{M} \cdot \frac{d}{dh}\, ln\, n \quad .$$

Setzt man dies in die rein thermodynamische Gleichung ein und ersetzt k durch $u'/u' + u$ und em durch M, so bekommt man die NERNSTsche Formel in der Gestalt:

$$E = \frac{R\vartheta}{e} \cdot \frac{2u'}{u'+u} \cdot \int_{h_1}^{h_2} \frac{d}{dh}(ln\, n)\, dh \quad .$$

Erweist sich also die zweite Annahme der Dissoziationstheorie als richtig, so ist die NERNSTsche Formel auch von hier aus gestützt. Daß dies z. T. mindestens eine Frage der „chemischen" Annahmen ist, wurde schon erwähnt. An der oft recht genauen, manchmal genäherten, immer größenordnungsweise vorhandenen Übereinstimmung der NERNSTschen Formel mit der Erfahrung ändern selbstverständlich derartige grundsätzliche Einwandsmöglichkeiten nichts.

Aus der an Hand der van t'Hoffschen Annahme abgeleiteten Formel kommt man in folgender Weise schnell zur van t'Hoffschen Dampfdruckformel für Lösungen binärer Elektrolyte:

Es ist:

$$h = \frac{(n + n')\,M}{s} \quad ,$$

wo s das spezifische Gewicht des Lösungsmittels bedeutet. Die von Helmholtz abgeleitete Dampfdruckformel liefert dann:

$$-\frac{1}{M_0} \cdot \frac{d}{dh}(ln\,p) = \frac{n + n'}{s} \cdot \frac{d}{dh}(ln\,n') \quad .$$

Nun ist $s/M_0 = Z$ gleich der Zahl der Moleküle des Lösungsmittels und man hat damit die van t'Hoffsche Gleichung:

$$ln\frac{p}{p_0} = -\frac{2n + n'}{Z} \quad .$$

Arrhenius geht gleichfalls von der Helmholtzschen Formel aus und benützt für den Dampfdruck:

$$ln\frac{p}{p_0} = -i \cdot h \cdot \frac{M_0}{M} \quad ,$$

wo M_0 das Molekulargewicht des Lösungsmittels, M das des gelösten Salzes ist und i aus Gefrierpunktsmessungen bestimmt werden soll. Damit also hat man, wie in der Kritik dieser Formeln bemerkt worden ist, eine Definitionsgleichung für i aufgestellt. Wie üblich, nimmt man die Überführungszahl k als konstant an und erhält so für binäre Elektrolyte ($m = M$):

$$E = R\vartheta k\left(i_1 - i_2 + \int_{h_2}^{h_1} i \cdot \frac{d}{dh}(ln\,h)\,dh\right) \quad .$$

Dieser Arrheniussche Ansatz enthält die Helmholtzsche Formel[1]) und kommt mit einer früher von Lehfeldt gegebenen[2]) überein.

Über diese Formeln haben viele Auseinandersetzungen stattgefunden.[3]) Gründe und Gegengründe sind in der Hauptsache im Vorhergehenden besprochen.

Konzentrationsketten (mit Überführung) zweiter Art. Hier findet man nach Nernst ganz denen erster Art entsprechend:

$$E = \frac{R\vartheta}{e} \cdot \frac{2u}{u + u'} \cdot ln\frac{p_1}{p_2} \quad .$$

Ostwald hat hier den Bruttobegriff des elektronegativen Lösungsdrucks analog den Ketten erster Art durch Auflösung und Abscheidung von Kationen ersetzt.[4]) Für die Kalomelelektrode erhält man so die Potentialdifferenz:

$$\varphi = \frac{R\vartheta}{e} \cdot ln\frac{P}{p} \quad ,$$

---

[1]) H. v. Helmholtz, Ztschr. f. phys. Chem. **36.** 28. 1901.

[2]) R. A. Lehfeldt, Ztschr. f. phys. Chem. **35.** 257. 1900.

[3]) H. Jahn, Ztschr. f. phys. Chem. **35.** 1. 1900; **36.** 453. 1901; **37.** 490. 1901; **38.** 125. 1901. — Sv. Arrhenius, ebenda. **37.** 315. 1901. — W. Nernst, ebenda. **36.** 596. 1901; **38.** 487. 1901 — H. J. S. Sand, ebenda. **36.** 499. 1901. — M. Planck, ebenda. **41.** 212. 1902.

[4]) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. II. 1. 2. Aufl. 878. 1893.

worin P der Lösungsdruck des Hg ist. Über diese Beziehung lagert sich nun das elektrolytische Gleichgewicht. Ist p_0 der Ionenpartialdruck in der reinen HgCl-Lösung, so gilt $p^2_0 = k$; hat man aber, wie meist, eine Lösung von KCl und ist p_1 der Partialdruck der Cl′-Ionen, so erhält man:

$$p'(p_1 + p') = k \quad ,$$

worin p' der Hg-Ionendruck in der KCl-haltigen Lösung ist. Damit wird:

$$\varphi = \frac{R\vartheta}{e} \cdot ln \frac{P}{p'} \quad .$$

Sobald das Salz sehr schwer löslich ist, fällt p' neben p_1 weg und man erhält durch Einsetzen der Definition:

$$P_1 = k/P$$

die Nernstsche Gleichung:

$$\varphi = -\frac{R\vartheta}{e} \cdot ln \frac{P_1}{p_1} \quad .$$

Ostwald hat auch die sog. abnormen elektromotorischen Kräfte durch derartige Überlagerungen elektrolytischer Gleichgewichte gedeutet. Zusatz beispielsweise von KCN in reichlicher Menge zum $CuSO_4$ im Daniell-Element führt zum Polwechsel des Elements. Dies rührt aller Wahrscheinlichkeit nach von der Bildung komplexer Ionen her, die Cu enthalten und die Konzentration des $Cu^{\cdot\cdot}$-Ions ganz außerordentlich herabsetzen. Ostwald hat diese Schlüsse durch Messungen bestätigt. Die Bestimmung von Ionenkonzentrationen auf diesem Wege hat eine außerordentliche Verbreitung gefunden, bei analytischen Arbeiten oder bei Löslichkeitsbestimmungen bedient man sich ihrer mit großem Nutzen.

Nernst hat seine Formeln an zahlreichen Messungen geprüft. Eines der bekanntesten Beispiele ist die $AgNO_3$-Konzentrationskette:

$$Ag/AgNO_3\ 0{,}01/AgNO_3\ 0{,}1/Ag \quad ,$$

wofür 0,055 Volt gemessen, 0,0608 für gleichen Zerfall und 0,0572 für einen Zerfallsgrad proportional den Leitfähigkeiten (nach Arrhenius) gefunden wurde. Wenn man nun auch zweifellos in vielen Fällen eine bessere Übereinstimmung zwischen Berechnung und Messung findet, falls man den Zerfallsgrad der Leitfähigkeit proportional einsetzt, so sind doch auch die Fälle sehr zahlreich, wo das gemessene Ergebnis zwischen die Zahlen fällt, die man proportional der Leitfähigkeit und proportional der Konzentration ableitet, ja, wo die Rechnung mit den einfachen Salzkonzentrationen besser stimmt. Das zeigt u. a. eine von Nernst für Ketten zweiter Art Hg, bedeckt mit dem betreffenden Salz, bestimmte Tabelle.

Elektrolyt	c_1 (g-äq./L)	c_2	E		
			beobachtet	ber. Leitf.	ber. Salz
HCl	0,105	0,0180	0,0710	0,0717	0,0736
HCl	0,1	0,01	0,09206	0,0939	0,0962
HBr	0,126	0,0132	0,0932	0,0917	0,0940
KCl	0,125	0,0125	0,0532	0,0542	0,0565
NaCl	0,125	0,0125	0,0402	0,0408	0,0429
LiCl	0,1	0,01	0,0354	0,0336	0,0355
NH_4Cl	0,1	0,01	0,0546	0,0531	0,0554
NaBr	0,125	0,0125	0,0417	0,0404	0,0425
(CH_3COONa	0,125	0,0125	0,066)	0,0604	0,0636
NaOH	0,235	0,030	0,0178	0,0183	0,0188
(NH_4OH	0,305	0,032	0,024)	0,0188	0,0293
(KOH	1,01	0,01	0,0348)	0,0298	0,0307

NERNST hat auch Flüssigkeitsketten gemessen, wie vor ihm NOBILI, FECHNER, WILD und WORM MÜLLER. Dabei bedient er sich seines Superpositionsprinzips, das sich folgendermaßen aussprechen läßt:

Zwischen entsprechenden Stellen zweier Lösungen beliebiger Elektrolyte, die sich nur dadurch unterscheiden, daß die eine überall die a-fache Konzentration der anderen hat, bestehen gleiche Potentialdifferenzen.

Später hat PLANCK diesen Satz für vollkommen dissoziierte Elektrolyte mathematisch abgeleitet.

Wir betrachten ein bekanntes Beispiel dafür.

In der Kette:

$$0{,}1\ KCl \underset{a}{/} 0{,}01\ KCl \underset{b}{/} 0{,}01\ HCl \underset{c}{/} 0{,}1\ HCl \underset{d}{/} 0{,}1\ KCl$$

heben sich nach dem Superpositionsprinzip die entgegengesetzt gleichen Sprünge b und d weg und man erhält für die E. M. K. des Elements:

$$E = \frac{R\vartheta}{e} \cdot \left(\frac{u_1 - u'_1}{u_1 + u'_1} - \frac{u_2 - u'_2}{u_2 + u'_2} \right) \cdot ln \frac{p_1}{p_2} \quad .$$

Als Elektroden seien dabei etwa Hg-Elektroden verwendet mit HgCl überschichtet. Sind die Konzentrationen 0,1 und 0,01 n, so erhält man nach NERNST die Tabelle:

Elektrolyte	E Volt beobachtet	$\frac{u_1 - u_1'}{u_1 + u_1'} - \frac{u_2 - u_2'}{u_2 + u_2'}$	$\frac{E}{\frac{u_1 - u_1'}{u_1 + u_1'} - \frac{u_2 - u_2'}{u_2 + u'_2}}$
KCl, NaCl	+0,0111	+0,237	0,0469
KCl, LiCl	+0,0183	+0,366	0,0500
KCl, NH_4Cl	+0,0004	+0,019	0,0211
NH_4Cl, NaCl	+0,0098	+0,218	0,0450
KCl, HCl	−0,0357	−0,688	0,0519
KCl, HNO_3	−0,0378	−0,719	0,0526
KCl, $C_9H_{11}SO_3H$	−0,0469	−0,902	0,0520

Wenn man auch die Konstanz der letzten Kolumne nicht als befriedigend ansehen wird, so kann doch die Unsicherheit der Beweglichkeiten hier die Unstimmigkeiten verursachen. Beim Einsetzen der Konzentrationen proportional den Leitfähigkeiten bleiben so manchmal Unterschiede bis zu 13 % zwischen Berechnung und Beobachtung übrig.

Es versteht sich, daß man die mitgeteilten Gleichungen wiederum umgekehrt benützen kann zur Ermittlung der Überführungszahlen, sobald man ihre Strenge und Genauigkeit für ausreichend ansieht.

Andererseits kann man mitunter die Diffusionspotentialdifferenz vernachlässigen und findet so beispielsweise nach GORDON[1]) für eine Konzentrationskette aus geschmolzenen Salzen:

$$Ag \left/ \begin{array}{c} AgNO_3 \text{ konz.}/AgNO_3 \text{ verd.} \\ \text{in einem Gemenge } KNO_3 + NaNO_3 \text{ gelöst} \end{array} \right/ Ag$$

[1]) GORDON, Journ. of phys. chem. 3. 256. 1899.

bei einfacher Einsetzung der Gesamtkonzentration des $AgNO_3$, also ohne Inanspruchnahme der Dissoziationstheorie:

t °C	c_b	c_a	E berechnet	E gefunden
232	1	0,1	0,101	0,100
232	10	1	0,102	0,100
236	50	10	0,082	0,071
236	100	50	0,045	0,039

Für Elektrolyte, die in Methylalkohol gelöst waren, bei 18° hat DEMPWOLFF[1]) durch Leitfähigkeitsmessungen auf den Dissoziationsgrad geschlossen, und mit Hilfe der so gewonnenen Zahlen die NERNSTschen Formeln geprüft. Wohl wegen der Bestimmung des Dissoziationsgrads fiel die Bestätigung minder gut aus, als im vorigen Fall.

Elektrolyt	c_1	c_2	E berechnet	E gefunden
KCl	0,0385	0,0169	0,0182	0,0171
KBr	0,0909	0,0333	0,0202	0,0215
	0,0526	0,0333	0,0095	0,0094
LiCl	0,6250	0,0487	0,0302	0,0328
	0,1786	0,0487	0,0161	0,0176
	0,0833	0,0487	0,0068	0,0070
LiBr	0,7246	0,0455	0,0307	0,0318
	0,2336	0,0455	0,0203	0,0203
	0,0833	0,0455	0,0078	0,0087

Wir gehen jetzt zu der Verallgemeinerung und Weiterbildung der NERNSTschen Theorie durch PLANCK über[2]).

Für eine Lösung beliebig vieler binärer Elektrolyte erhält man bei sehr weitgehender Verdünnung (Zerfall vollständig in einwertige Ionen) die Elektrizitätsmenge, die pro Zeiteinheit die Einheit des Querschnitts durchwandert:

$$- ue\left(R\vartheta \cdot \frac{\partial n}{\partial x} + n\,e \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right) + u'e\left(R\vartheta \cdot \frac{\partial u'}{\partial x} - en' \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right) \quad .$$

Darin sind die n die Konzentrationen der Kationen, die n' die der Anionen und die u die zugehörigen Beweglichkeiten. Die Richtung x, worin einzig die Konzentrationen variieren sollen, wird senkrecht zu einem Flächenelement ds gelegt und man betrachtet das Zeitelement dt.

Summiert man lauter Ausdrücke, wie der abgeleitete, für alle Ionenarten, so erhält man die Stromstärke I_x.

Wir führen einen gekürzten Ausdruck ein für die „stöchiometrische Summe" der Beweglichkeiten, wie ich den folgenden Ausdruck nennen möchte. Für alle solche additiven Ausdrücke (Molarrefraktion, Molarwärme, Molarvolum) wäre die Bezeichnung empfehlenswert:

$$U = un + u_1 n_1 + u_2 n_2 \ldots$$
$$U' = u'n' + u'_1 n'_1 + u'_2 n'_2 \ldots \quad ,$$

dann wird:

$$I_x = - eR\vartheta \cdot \frac{\partial}{\partial x}(U - U') - e^2 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot (U + U') \quad .$$

---

[1]) C. DEMPWOLFF, Phys. Ztschr. **5**. 637. 1904.

[2]) M. PLANCK, Wied. Ann. **39**. 161. 1890. — Vgl. auch H PLEIJEL, Ztschr. f. phys. Chem. **72**. 1. 1910. — K. H. A. MELANDER, ebenda. **90**. 59. 1915. — SHIZUWO SANO, Tokyo Sugaku. Butsurigakkwai Kiji Gaiyo **2**. 465. 1905.



Für die E. M. K., also stromlosen Zustand, wird daher:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = - \frac{R\vartheta}{e} \cdot \frac{\frac{\partial}{\partial x}(U - U')}{U + U'} \quad ,$$

also nach dem OHMschen Gesetz:

$$e^2 \cdot (U + U') = \text{spezifische Leitfähigkeit der Lösung.}$$

Die Kontinuitätsgleichungen, angesetzt für jede Ionenart, ergeben dann bei bekanntem φ zusammen mit den Grenzbedingungen den ganzen Verlauf der Vorgänge. Diese Gleichungen werden:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = R\vartheta \Delta (nu) + ue \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{n \, \partial \varphi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{n \, \partial \varphi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{n \, \partial \varphi}{\partial z} \right) \right)$$

für die Kationen und ebenso bei Vertauschung von n mit n' und u mit u' für die Anionen.

Es folgt die Bestimmung von φ. Ist K die Dielektrizitätskonstante, r die Raumdichte der Elektrizität, so wird bei elektromagnetischem Maß zufolge der POISSONschen Gleichung:

$$K \Delta \varphi = - 4\pi c^2 r \quad ,$$

worin $c = 10^{10}$, sehr angenähert: $r = 0$, so daß $\sum n = \sum n'$.

Ferner ist:

$$- \frac{K}{4\pi c^2} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \Delta \varphi = e \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum n - \sum n' \right) = R\vartheta e \Delta (U - U') +$$

$$+ e^2 \left(\frac{\partial}{\partial x} \left((U + U') \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left((U + U') \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left((U + U') \frac{\partial \varphi}{d z} \right) \right) \quad .$$

Die letzte Gleichung folgt aus der Kontinuitätsbedingung. Ihre linke Seite wird nach Abklingen des Ladungsvorgangs, der wegen der Größe von c^2 sehr rasch geht, Null, woraus dann φ für alle späteren Zeiten sich bestimmt. Kennt man dann U, V und die von außen in die Lösung eintretenden Stromstärken, so kennt man aus ihr auch φ bis auf eine additive Konstante. Die letzte und die Kontinuitätsgleichung belegen das Superpositionsprinzip. Denn man kann in ihnen allen Konzentrationen den b-fachen Wert erteilen und ändert dadurch am Ergebnis sichtlich nichts. Immerhin haben wir damit dies Prinzip nur bei Erfüllung unserer Ausgangsbedingungen erwiesen.

Man kennt alle Geschehnisse nach Ablauf der Ladungszeit, wenn man die Stromdichten durch die Oberfläche für alle Zeiten und die sämtlichen Konzentrationen für einen Zeitnullpunkt kennt.

Die Ausgangsgleichung für $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ ist für einen Elektrolyten integrierbar und dabei kommt man zum NERNSTschen Ausdruck für vollständig dissoziierten Elektrolyt.

Bei stationärem Zustand der Lösung sind alle $\partial n / \partial t = 0$ und dann ist die Gleichung im Gegensatz zu sonst allgemein integrierbar. PLANCK berechnet, indem er in der Berührungsfläche zweier Elektrolytlösungen diese Forderung als erfüllt ansieht[1]) und eine Veränderlichkeit nur nach x in Rechnung setzt:

$$0 = R\vartheta \cdot \frac{\partial^2 (n u)}{\partial x^2} + u e \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(n \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)$$

---

[1]) M. PLANCK, Wied. Ann. 40. 561. 1890.

und bei Vertauschung von n und u mit n' und u' eine entsprechende zweite Gleichung. Integration von $x = 0$ bis $x = d$ ergibt für jede Kationenart:

$$A = R\vartheta \cdot \frac{\partial n}{\partial x} + en \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

und wieder analog für die Anionen durch Vertauschung von n mit n' und A mit A', welch letztere Konstante sind. Kürzt man wieder, indem man setzt:

$$A + A_1 + A_2 + \ldots = (A) \quad \text{und analog für } A' \quad ,$$

ferner:

$$\sum n = \sum n' = c \quad ,$$

so wird:

$$(A) + (A') = 2R\vartheta \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{und} \quad (A) - (A') = 2ec \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad .$$

Sind c_1 und c_2 die Konzentrationen der in Berührung gebrachten Lösungen und integriert man die vorletzte Gleichung zwischen ihnen, so wird:

$$c = c_1 + \frac{c_2 - c_1}{d} \cdot x$$

und:

$$\frac{(A) + (A')}{eR\vartheta} = \frac{c_2 - c_1}{d} \quad .$$

Integration der Gleichung für $(A) - (A')$ mit diesem Wert von c ergibt:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{\big((A) - (A')\big)\, d}{2e\,(c_2 - c_1)} \cdot ln \frac{c_2}{c_1} \quad .$$

Setzt man:

$$\xi = \left(\frac{c_2}{c_1}\right)^{\frac{((A) - (A'))\, d}{2(c_2 - c_1)\, R}} \quad ,$$

so ergibt sich:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R\vartheta}{e}\, ln\, \xi \quad .$$

Ist $c_2 = c_1$, so wird:

$$\xi = \frac{U'_2 + U_1}{U_2 + U'_1}$$

und die E. M. K. unabhängig von der Konzentration.

Die Formel ist für den Fall, daß beiden Lösungen ein Ion gemeinsam, von Lewis und Sargent[1]) mehrfach gut bestätigt worden.

Beim allgemeinen Fall binärer Elektrolyte freilich ist ξ durch die nicht allgemein lösbare Gleichung — die sich gleichwohl im Einzelfall sehr leicht durch Probieren lösen läßt —:

$$\frac{\xi U_2 - U_1}{U'_2 - \xi U'_1} = \frac{ln \frac{c_2}{c_1} - ln\, \xi}{ln \frac{c_2}{c_1} + ln\, \xi} \, \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1}$$

zu ersetzen.

[1]) G. N. Lewis und Sargent, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**. 363. 1909.

Die U_1, U_2, U'_1, U'_2 beziehen sich jeweils auf die beiden Seiten der Lösungen.

Für nicht binäre Elektrolyte hat Planck eine andere Ableitung gegeben. Cantor gibt an, wie man ganz analog der vorigen Ableitung verfahren kann. Bezeichnet man durch $a, a_1 \ldots, a', a'_1 \ldots$ die Valenzen der Ionen, so bekommt man für die die Flächeneinheit pro Zeiteinheit durchwandernde Elektrizitätsmenge ähnlich wie oben, nur wegen der a-fachen elektrischen Kraft abgeändert:

$$- aeu\left(R\vartheta \cdot \frac{\partial n}{\partial x} + aen \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right) + a'eu'\left(R\vartheta \cdot \frac{\partial n'}{\partial x} - aen' \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right) .$$

Setzt man die stöchiometrischen Konzentrationssummen:

$$\sum nau = X; \quad \sum n'a'u' = X'; \quad \text{und} \quad \sum na^2u = Y; \quad \sum n'a'^2u' = Y' ,$$

so wird die Stromdichte:

$$I = -eR\vartheta \cdot \frac{\partial}{\partial x}(X - X') - e^2(Y + Y') \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

und für Stromlosigkeit:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{R\vartheta}{e} \cdot \frac{\frac{\partial}{\partial x}(X - X')}{(Y + Y')} .$$

Sind die Lösungen isosmotisch bei gleichem einwertigem Anion mit der Beweglichkeit u' und zweiwertigen Kationen mit u_1 und u_2, so kann man nach Lovén die letzte Gleichung integrieren und findet:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R\vartheta}{e} \cdot \frac{3u_1 - 2u_2 + u'}{4u_2 - 3u_1 + u'} \cdot ln \frac{4(u_2 + u')}{3(u_1 + u')} .$$

Diesen Ansatz hat Lovén durch Messung an Salzsäure von der Konzentration c_1 und Salzlösungen der Konzentration c_2 geprüft, die im folgenden wiedergegeben sind:

	c_1	c_2	φ berechnet	φ gefunden	t °C
$BaCl_2$	0,1	0,0667	0,0282	0,0357	17
$BaCl_2$	0,01	0,00667	0,0282	0,0286	17
$CaCl_2$	0,1	0,0067	0,0288	0,0363	18
$CaCl_2$	0,01	0,00667	0,0288	0,0309	18
$CaCl_2$	0,01	0,00667	0,0287	0,0272	17
$MgCl_2$	0,01	0,00667	0,0292	0,0310	17
$MgCl_2$	0,01	0,00667	0,0292	0,0314	17
$ZnCl_2$	0,005	0,00333	0,0295	0,0306	14

Die Übereinstimmung ist also, wie immer, größenordnungsweise vorhanden, aber recht wenig befriedigend. Doch ist dies bei der Unsicherheit der u und ihrem großen Einfluß nicht wunderbar.[1])

[1]) J. M. Lovén, Ztschr. f. phys. Chem. **20.** 593. 1896. — Vgl. auch P. Henderson, Ztschr. f. phys. Chem. **59.** 118. 1907; **63.** 325. 1908. — A. C. Cumming und Gilchrist, Trans. Farad. Soc. **8.** 86. 1912; **9.** 174. 1913. — A. Weil, Messung von Diffusionspotentialen konzentrierter Chloridlösungen. Diss. Karlsruhe 1905. — M. Chanoz, Compt. rend. **140.** 1024; **141.** 184. 243. 759. 881. 1905. — P. Dolezalek und F. Krüger, Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 669. 1906 (Vorlesungsversuch über Ungültigkeit des Spannungsgesetzes für Elektrolyte). — J. Guyot, Journ. de phys. (4) **6.** 530; Compt. rend. **144.** 832. 1079. 1907. — M. Chanoz, Journ. de phys. (4) **6.** 114. — G. N. Lewis und Sargent, Journ. Amer. Chem. Soc. **31.** 363. 424. 1908.

ABEGG und BOSE[1]) und SACKUR[2]) behandeln die Potentialdifferenz zweier Lösungen, die von einem Elektrolyten stets gleichviel enthalten, von einem anderen, dem ein Ion mit dem ersteren gemeinsam ist, wechselnde Mengen.

Schon ARRHENIUS hatte gefunden[3]), daß die Diffusionsgeschwindigkeit von Säuren durch Zusatz ihrer Salze um so mehr beschleunigt wird, je besser der Zusatz leitet. Das Ergebnis läßt sich aus der NERNSTschen Diffusionstheorie ableiten. Salzsäure diffundiere aus einer Kochsalzlösung in eine gleiche Kochsalzlösung. Die Konzentration der letzteren sei c_2, die der ersteren c_1, und beide seien so verdünnt, daß sie vollkommen dissoziiert sind.

Dann steht jedes H-Jon unter der Wirkung einer osmotischen Kraft:

$$- R\vartheta \cdot \frac{1}{c_1} \cdot \frac{dc_1}{dx} \quad ,$$

jedes Chlorion unter der einer anderen:

$$- R\vartheta \cdot \frac{1}{c_1 + c_2} \cdot \frac{dc_1}{dx} \quad ,$$

und auf die Na-Ionen wirkt keine, da c_2 konstant ist.

Die Flächeneinheit senkrecht zu x wird also in der Zeiteinheit durchwandert von:

$$- u \cdot R\vartheta \cdot \frac{dc_1}{dx} \quad \text{H-Ionen und}$$

$$- v \cdot R\vartheta \cdot \frac{dc_1}{dx} \quad \text{Cl-Ionen.}$$

Führt man jetzt wie früher die elektrischen Kräfte ein und berücksichtigt, daß die Lösungen als Ganzes elektrisch neutral bleiben müssen, so erhält man:

$$+ u\left(R\vartheta \cdot \frac{dc_1}{dx} + e' \cdot c_1 \cdot \frac{d\varphi}{dx}\right) + u'e'c_2 \cdot \frac{d\varphi}{dx} =$$

$$= v\left(R\vartheta \cdot \frac{dc_1}{dx} - e'(c_1 + c_2)\frac{d\varphi}{dx}\right) \quad .$$

Der erste Summand in dieser Gleichung ist der Diffusionskoeffizient der H-Ionen und gibt an, wieviel davon in der Zeiteinheit die Querschnittseinheit durchwandern. Nennt man ihn D, so ergibt die letzte Gleichung infolge der elektrischen Kräfte ein anderes D, als man erhielte, wenn die Diffusion der Ionen ohne solche stattfände. Im letzteren Fall würden nur:

$$D' = - uR\vartheta \cdot \frac{dc_1}{dx}$$

H-Ionen wandern pro Zeiteinheit und Querschnittseinheit. Das Verhältnis wird nun bei Auflösung der obigen Gleichung nach D:

$$\frac{D}{D'} = \frac{(c_1 + c_2)v + u'c_2 + vc_1}{(c_1 + c_2)v + u'c_2 + uc_1} \quad .$$

---

[1]) R. ABEGG und E. BOSE, Ztschr. f. phys. Chem. **30.** 545. 1899.
[2]) O. SACKUR, Ztschr. f. phys. Chem. **38.** 129. 1901; **39.** 364. 1902.
[3]) Sv. ARRHENIUS, Ztschr. f. phys. Chem. **10.** 51. 1892.

Da erfahrungsgemäß u größer ist als v, so wird dies Verhältnis kleiner als 1. Für die Diffusion von HCl in reines Wasser findet man bei $c_1 = 1$ und 12°:

$$\frac{D}{D'} = \frac{2v}{u+v} = 0{,}344 \quad .$$

Man erhält folgende kleine Tabelle:

c_2	D
0	2,40
0,2	2,52
0,5	2,69
1	3,43
2	4,09
5	5,17
∞	6,98

Der Diffusionskoeffizient steigt also in der Tat bei Zusatz gleichionigen Salzes.

ABEGG und BOSE haben dann den Einfluß eines fremden Elektrolyten ganz algemein klargestellt.[1])

Die Potentialdifferenz, die die Geschwindigkeitsunterschiede der beiden Ionenarten verringert, ergab sich zu:

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{v-u}{u+v} \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{dc}{dx}\,, \quad \text{integriert:} \quad \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{v-u}{u+v} \cdot ln\frac{c_2}{c_1} \quad .$$

Setzt man einen anderen Elektrolyten mit gleichem Anion in der überall gleichmäßigen Konzentration β zu, so erhält man bei Berücksichtigung der Elektroneutralität:

$$-uR\vartheta \cdot \frac{dc}{dx} - (ue'c + u'e'\beta) \cdot \frac{d\varphi'}{dx} = -vR\vartheta \cdot \frac{dc}{dx} + ve'(c+\beta) \cdot \frac{d\varphi'}{dx} = \text{Zahl}$$

der Ionen eines Vorzeichens, die von einer Seite her pro Zeiteinheit durch die Querschnittseinheit gehen. Man findet durch Auflösung der Gleichung nach $\frac{d\varphi}{dx}$:

$$\frac{d\varphi'}{dx} = \frac{R\vartheta}{e'} \cdot \frac{v-u}{c(u+v) + \beta(u'+v)} \cdot \frac{dc}{dx} \quad .$$

oder integriert:

$$\varphi'_2 - \varphi'_1 = \frac{R\vartheta}{e'} \cdot \frac{v-u}{u+v} \cdot ln\frac{c_2 + \beta \cdot \frac{u'+v}{u+v}}{c_1 + \beta \cdot \frac{u'+v}{u+v}} \quad .$$

Für $\beta = \infty$ verschwindet die Potentialdifferenz, für $\beta = 0$ ist sie unverändert und für dazwischenliegende β verkleinert der Zusatz die Potentialdifferenz. Der Diffusionskoeffizient eines verdünnt gelösten Elektrolyten ist nach NERNST gegeben durch:

$$D_1 = -R\vartheta \cdot \frac{2uv}{u+v} \cdot \frac{dc}{dx} \quad .$$

[1]) R. ABEGG und E. BOSE, Ztschr. f. phys. Chem. **30**. 545. 1899.

Vergleicht man damit den Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten, der sich aus dem soeben berechneten $\frac{d\varphi'}{dx}$ für gleichmäßigen Zusatz eines fremden Elektrolyten ergibt, so wird:

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{\frac{c}{\beta} + \frac{u'+v}{2v}}{\frac{c}{\beta} + \frac{u'+v}{u+v}} .$$

Für $\beta = \infty$ findet man daher:

$$D_2/D_1 = (u+v)/2v \quad \text{oder} \quad D_2 = -\, u R \vartheta \cdot \frac{dc}{dx} .$$

D. h. bei unendlich großem Zusatz seines Anions diffundiert das Salz mit der Geschwindigkeit seines Kations. Für Säuren und Basen kommt also wegen der großen Schnelligkeit der H-Ionen und der OH-Ionen eine Beschleunigung heraus. Jahn hat darauf hingewiesen, daß in der Chloridelektrolyse diese Umstände von Belang sind. Denn dabei bilden sich in konzentrierten Salzlösungen relativ kleine Mengen Säure und Basis an den Elektroden. Sie müssen daher sehr beschleunigt wegdiffundieren.

Daß diese Formeln auch den Versuchen von Arrhenius entsprechen, zeigen die Zahlen für Diffusion von 1,04-n. HCl:

Diffusionsflüssigkeit	D gefunden	D berechnet
0,1 n NaCl	2,50	2,51
0,25 n NaCl	3,08	2,73

Daß sich diese Gleichungen auch bewähren, wenn man nicht die Diffusionsgeschwindigkeit, sondern die Herabsetzung der treibenden Potentialdifferenz prüft, zeigen die Messungen, durch die Sackur[1]) die Formel für $\varphi_2 - \varphi_1$ belegt hat. Multipliziert man unter dem ln Zähler und Nenner mit $u + v$, so wird der Logarithmand zum Quotienten der spezifischen Leitvermögen $\varkappa_2/\varkappa_1$. Sackur untersuchte die Potentialdifferenz zwischen verschieden konzentrierten Lösungen von LiCl. Er baute Ketten folgender Art auf:

$$\begin{array}{lcl} & KCl = c_1//KCl = c_2 & \\ Ag, AgCl & KNO_3 = \beta & AgCl, Ag = \varphi_1 \\ Ag, AgCl & LiNO_3 = \beta & AgCl, Ag = \varphi_2 \\ & LiCl = c_1//LiCl = c_2 & \end{array} .$$

Nimmt man an, daß die Chlorid- und Nitratlösungen gleicher Konzentration gleich dissoziiert sind und daß die AgCl-Elektroden nur mit den Cl'-Ionen reagieren, sowie, daß für KCl ausreichend genau $u = v$ ist, so bleibt nur die Potentialdifferenz zwischen den beiden verschieden konzentrierten Li-Lösungen übrig. Ist N_1 und N_2 die Gesamtkonzentration an Alkalichlorid, β die zugesetzte $LiNO_3$- oder KNO_3-Menge, so ergibt sich die Reihe der Beobachtungen:

---

[1]) O. Sackur, Ztschr. f. phys. Chem. 38. 129. 1901.

$N_1 = 0,01$ n $N_2 = 0,002$ n

β	φ_1	φ_2
0,005	0,0392	0,0341
0,01	0,0401	0,0362
0,02	0,0391	0,0371
0,04	0,0392	0,0368
$N_1 = 0,02$ n		$N_2 = 0,002$ n
0,005	0,0544	0,0466
0,01	0,0573	0,0510
0,02	0,0567	0,0533
0,03	0,0559	0,0531
$N_1 = 0,04$ n		$N_2 = 0,002$ n
0,005	0,0712	0,0584
0,01	0,0724	0,0628
0,02	0,0723	0,0656
0,04	0,0725	0,0682

Vergleich mit der Berechnung zeigt folgendes Bild:

$N_1 = 0,01$ n $N_2 = 0,002$ n

β	$\varkappa_1/\varkappa_2 \cdot 10^5$	$\varphi_1 - \varphi_2$ berechnet	$\varphi_1 - \varphi_2$ gefunden
0,005	148/72,2	0,0050	0,0051
0,01	191/116	0,0035	0,0039
0,02	283/209	0,0021	0,0020
0,04	457/390	0,0011	0,0024(!)
$N_1 = 0,02$ n		$N_2 = 0,002$ n	
0,005	238/72,2	0,0084	0,0078
0,01	281/116,1	0,0064	0,0061
0,02	383/209,1	0,0042	0,0034
0,04	542/390	0,0023	0,0028
$N_1 = 0,04$ n		$N_2 = 0,002$ n	
0,005	425/72,2	0,0124	0,0128
0,01	456/116,1	0,0096	0,0096
0,02	546/209,1	0,0067	0,0067
0,04	715/390	0,0042	0,0043

Sackur hat auch Konzentrationsketten mit geschmolzenem KCl oder NaCl als Lösungsmittel[1]) und AgCl und Cu_2Cl_2 als Elektrolyten gemessen. Der Unterschied der Normalpotentiale von Cu und Ag fand sich gleich 0,28 Volt bei 807° gegen 0,29 Volt bei gewöhnlicher Temperatur, woraus auf Unabhängigkeit des relativen Lösungsdrucks von Lösungsmittel und Temperatur geschlossen wurde. Man wird hier einwenden, daß dieser Schluß von den Annahmen über die Dissoziation abhängt, die Sackur als von der Verdünnung unabhängig ansieht, für die aber doch keine ausreichend sichere Bestimmungsmethode vorliegt. Die Nernstschen Formeln fanden sich bestätigt.[2])

[1]) O. Sackur, Ztschr. f. phys. Chem. **83**. 305. 1913.

[2]) Vgl. A. Roshdestwenski und W. C. Mc Cullagh Lewis, Journ. Chem. Soc. London. **99**. 2138. 1911; **101**. 2094. 1913 ($AgNO_3$, Konzentrationsketten in Azeton). — K. T. Hardman und A. Lapworth, ebenda. **101**. 2249. 1913 (H˙-Konzentrationsketten in Alkohol). — J. Bell und A. Field, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**. 715. 1913. — Gordon, Ztschr. f. phys. Chem. **28**. 302. 1899. — H. M. Goodwin und H. A. Wentworth, Beibl. d. Ann. d. Phys. **31**. 1202. 1907. — H. Wilson, Amer. Chem. Journ. **35**. 78. 1906 (Konzentrationsketten in CH_3OH und C_2H_5OH). —

Ein weiterer Beleg für die Brauchbarkeit der Formeln liegt in der von GOODWIN[1]) erbrachten Bestätigung von Schlüssen aus ihnen, die OSTWALD gezogen hatte.

Schaltet man zwei Kalomelketten verschiedener $ZnCl_2$-Konzentration gegen einander, so folgt:

1. Hg und Hg_2Cl_2 muß durch Ag und AgCl ohne Änderung der E. M. K. ersetzbar sein.

Konzentration von $ZnCl_2$	E.M.K. bei Hg, Hg_2Cl_2	E.M.K. bei Ag, AgCl	E.M.K. berechnet
0,2—0,02	0,0787	0,0767	0,0797
0,1—0,01	0,0800	0,0780	0,0818
0,02—0,002	0,0843	0,0843	0,0844
0,01—0,001	0,0861	0,0847	0,0853

2. Statt $ZnCl_2$ und schwerlöslichem Chlorid kann $ZnBr_2$ oder ZnJ_2 mit schwerlöslichem Bromid bzw. Jodid benützt werden ohne Veränderung der E.M.K

Konzentration von $ZnBr_2$	E.M.K. bei Hg, Hg_2Br_2	E.M.K. bei Ag, AgBr	E.M.K. berechnet
0,2 —0,01	0,0793	0,0793	0,0797
0,1 —0,01	0,0808	0,0802	0,0818
0,02—0,002	0,0860	0,0852	0,0852
0,01—0,001	0,0863	0,0858	0,0853

3. Ersetzung des Zn und $ZnCl_2$ durch Tl und TlCl muß die E. M. K. vergrößern.

Konzentration von TlCl	E.M.K. beobachtet	E.M.K. berechnet
0,0161—0,00161	0,100	0,114
0,008 —0,0008	0,102	0,115
0,0161—0,008	0,0328	0,033

4. Ersetzung von $ZnCl_2$ durch $ZnSO_4$ muß die E. M. K. verkleinern. Dann müssen als Depolarisatoren schwerlösliche Sulfate dienen, z. B. $PbSO_4$.

Konzentration von $ZnSO_4$	E.M.K. beobachtet	E.M.K. berechnet
0,2 —0,02	0,0427	0,0453
0,1 —0,01	0,0440	0,0471
0,02—0,002	0,0522	0,0500

5. Das $PbSO_4$ kann ohne Änderung der E. M. K. durch ein anderes schwerlösliches Sulfat ersetzt werden, z. B. durch Hg_2SO_4.

Konzentration von $ZnSO_4$	E.M.K. beobachtet	E.M.K. berechnet
0,2—0,02	0,047—0,034	0,045
0,1—0,01	0,045—0,033	0,047

E. W. BIRON, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. **39.** 1506. **40.** 79. — P. HENDERSON, Ztschr. f. phys. Chem. **59.** 118. 1907. — H. M. GOODWIN und H. A. WENTWORTH, Phys. Rev. **24.** 77. — A. P. LAURIE, Ztschr. f. phys. Chem. **64.** 615. 1908; **67.** 627. 1909 (Jod-Konzentrationsketten). — W. K. LEWIS, ebenda. **63.** 171. 1908. — J. E. A. GEISSLER, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 131. 1912 (ternäre Elektrolyte).

[1]) H. M. GOODWIN, Ztschr. f. phys. Chem. **13.** 577. 1894.

Versuche mit $CdCl_2$ stimmten in verdünnten Lösungen, wo die Ionen $CdCl^{\cdot}$ nicht mehr merklich vorkommen, noch auf die Berechnung. Für konzentriertere Lösungen konnte man wegen der Dissoziation in die Ionen $CdCl^{\cdot}$ und Cl' nicht mehr sicher rechnen.

Prüfungen der NERNST-PLANCKschen Formeln durch NEGBAUR[1]) fielen im wesentlichen ebenso aus, wie die schon mitgeteilten. Die Größenordnungsübereinstimmung war jedenfalls so gut, daß grobe Widersprüche sich immer auf Meßfehler zurückführen ließen. Doch blieben die Abweichungen immer noch mitunter in der Gegend von 20%.

Vielleicht die wichtigsten Messungen sind die von JAHN[2]), der sehr genau (zufällige Fehler $\pm 0{,}4\%$ ungefähr) Konzentrationsketten zweiter Art maß. Silberelektroden wurden in KCl, NaCl oder HCl getaucht. Die Elektroden wurden elektrolytisch versilbert, chloriert, reduziert, abermals chloriert und schließlich in sehr gleichmäßiger Beschaffenheit erhalten, die sehr gut die Messungen reproduzieren ließ. So ergaben sich die folgenden drei Tabellen.

KCl			KCl		
Konz. Lösung Mol/Liter	E.M.K. berechnet	E.M.K. gefunden	Konz. Lösung Mol/Liter	E.M.K. berechnet	E.M.K. gefunden
KCl verd. Lösung: 0,0033467 Mol/Liter			KCl verd. Lösung: 0,0016697 Mol/Liter		
0,033473	0,05578	0,05403	0,03349	0,07291	0,07028
0,016693	0,03907	0,03806	0,01669	0,05616	0,05424
0,011186	0,02937	0,02856	0,01114	0,04637	0,04497
0,0083496	0,02225	0,02175	0,008329	0,03932	0,03844
0,0066959	0,01693	0,01643	0,006700	0,03402	0,03330
			0,005569	0,02950	0,02895

HCl			HCl		
Konz. Lösung Mol/Liter	E.M.K. berechnet	E.M.K. gefunden	Konz. Lösung Mol/Liter	E.M.K. berechnet	E.M.K. gefunden
HCl verd. Lösung: 0,0033293 Mol/Liter			HCl verd. Lösung: 0,0016653 Mol/Liter		
0,033298	0,09411	0,09162	0,03342	0,02272	0,11955
0,016647	0,06588	0,06428	0,01665	0,09435	0,09235
0,011125	0,04943	0,04817	0,01113	0,07791	0,07664
0,0083083	0,03749	0,03659	0,008315	0,06598	0,06487
0,0066608	0,02844	0,02778	0,006686	0,05706	0,05614
			0,005561	0,04951	0,04884

NaCl		
Konz. Lösung Mol/Liter	E.M.K. berechnet	E.M.K. gefunden
NaCl verd. Lösung: 0,0016738 Mol/Liter		
0,03344	0,05775	0,05614
0,01673	0,04457	0,04360
0,01117	0,03681	0,03608
0,008364	0,03124	0,03073
0,006686	0,02692	0,02652

[1]) W. NEGBAUR, Wied Ann. 44. 737. 1891.
[2]) H. JAHN, Ztschr. f. phys. Chem. 33. 545. 1900.

Einen wesentlichen Fortschritt scheinen die Ansätze von HENDERSON[1]) gebracht zu haben. Die NERNST-PLANCKsche Theorie setzt voraus, daß die Lösungen, zwischen denen Diffusionspotentiale auftreten, scharf aneinandergrenzen und daß die Diffusion zur Bildung einer Zwischenschicht führt. HENDERSON im Gegensatz dazu nimmt an, daß zwei Lösungen, die sich berühren, durch eine stetige Reihe von Mischungen ineinander übergehen. Seine Ausdrücke stimmen nicht nur vielfach besser zur Erfahrung, als die NERNST-PLANCKschen, sondern sie sind auch viel einfacher und verdienen offenbar mehr berücksichtigt zu werden, als heute noch geschieht.

Für gleichkonzentrierte Lösungen ergibt sich bei gleichem Anion und Einwertigkeit:

$$E = \frac{R\vartheta}{F} \cdot ln \frac{u_1 + v}{u_2 + v} \quad .$$

Bei beliebiger Konzentration und Wertigkeit und gleichfalls für vollkommenen Zerfall findet man:

$$E = \frac{R\vartheta}{F} \cdot \frac{(U_1 - V_1) - (U_2 - V_2)}{(U'_1 - V'_1) - (U'_2 - V'_2)} \cdot ln \frac{U'_1 + V'_1}{U'_2 + V'_2} \quad .$$

Darin bedeuten:

$$U_1 = u_1 c_1 + u_2 c_2 + \ldots; \quad U'_1 = u_1 w_1 c_1 + u_2 w_2 c_2 + \ldots$$

und die w sind darin die Wertigkeiten, die c die Konzentrationen und die u und v die Beweglichkeiten.

Für die in folgender Tabelle angegebenen Ketten wird der Ausdruck einfach:

$$E = \frac{R\vartheta}{F} \cdot ln \frac{u_1 + 2v}{u_2 + 2v} \quad .$$

Konz.	E.M.K. der ganzen Kette berechnet	E.M.K. der ganzen Kette gefunden	Konz.	E.M.K. der ganzen Kette berechnet	E.M.K. der ganzen Kette gefunden	Konz.	E.M.K. der ganzen Kette berechnet	E.M.K. der ganzen Kette gefunden
	H_2SO_4-K_2SO_4			H_2SO_4-Na_2SO_4			K_2SO_4-Na_2SO_4	
0,1	0,0149	0,0159	0,1	0,0187	0,0206	0,1	0,0037	0,0043
0,04	0,0161	0,0159	0,04	0,0205	0,0208	0,04	0,0040	0,0046
0,03	0,0165	0,0170	0,02	0,0209	0,0190	0,02	0,0036	0,0041
0,02	0,0168	0,0155						

Mit HCl und Chloriden zweiwertiger Metalle stimmt die Formel schlechter Bei ternären Elektrolyten wurde die Formel durch Messungen an Ketten folgenden Aufbaus geprüft:

$$Hg / Hg_2SO_{4_{fest}}, \; H_2SO_{4_c} / Na_2SO_{4_c}, \; Hg_2SO_{4_{fest}} / Hg \quad .$$

Bei starken binären Elektrolyten darf man ausreichend genau, obwohl nicht streng, mit ac rechnen anstatt mit c, wo a der etwa aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmte Zerfallsgrad ist.

[1]) P. HENDERSON, Ztschr. f. phys. Chem. 59. 118. 1907; 63. 325. 1908.

Einen Vergleich der Hendersonschen Formeln mit der Erfahrung läßt die folgende Tabelle zu.

0,1 n. Lösungen von	Elektroden-E.M.K. berechnet nach Nernst	Kontakt-E.M.K. berechnet nach Henderson	Gesamt-E.M.K.	
			berechnet	gefunden
HCl, $BaCl_2$	0,0043	0,0275	0,0318	0,0340
HCl, $SrCl_2$	0,0052	0,0285	0,0337	0,0360
HCl, $CaCl_2$	0,0052	0,0285	0,0337	0,0350
HCl, $MgCl_2$	0,0043	0,0290	0,0333	0,0335
HCl, $ZnCl_2$	0,0050	0,0300	0,0350	0,0365
HCl, $CuCl_2$	0,0052	0,0307	0,0359	0,0379
HCl, $CdCl_2$	—	—	—	0,0497
LiCl, $BaCl_2$	0,0027	-0,0044	-0,0017	0,0028
LiCl, $CaCl_2$	0,0027	-0,0039	-0,0012	0,0028
LiCl, $SrCl_2$	0,0027	-0,0039	-0,0012	0,0032
KCl, $BaCl_2$	0,0035	0,0015	0,0050	0,0091
KCl, $CaCl_2$	0,0035	0,0021	0,0056	0,0093
KCl, $SrCl_2$	0,0035	0,0021	0,0056	0,0001
NaCl, $BaCl_2$	0,0033	-0,0008	0,0025	0,0048
NaCl, $CaCl_2$	0,0033	-0,0005	0,0028	0,0051
NaCl, $SrCl_2$	0,0033	-0,0005	0,0028	0,0053

Weitere Messungen mit ungleich konzentrierten Lösungen waren:

Lösungen 0,1 n.	Lösungen 0,05 n.	Elektroden-E.M.K. berechnet nach Nernst	Kontakt-E.M.K. berechnet nach Henderson	Gesamt-E.M.K.	
				berechnet	gefunden
HCl	KCl	0,0181	0,0352	0,0533	0,0518
KCl	HCl	0,0151	-0,0214	-0,0061	-0,0046
HCl	NaCl	0,0183	0,0390	0,0573	0,0557
NaCl	HCl	0,0148	-0,0267	-0,0119	-0,0100
HCl	LiCl	0,0186	0,0414	0,0600	0,0575
LiCl	HCl	0,0145	-0,0297	-0,0152	-0,0126
KCl	NaCl	0,0169	0,0030	0,0199	0,0191
NaCl	KCl	0,0161	-0,0062	0,0099	0,0094
KCl	LiCl	0,0171	0,0046	0,0217	0,0206
LiCl	KCl	0,0158	-0,0095	0,0063	0,0063
NaCl	LiCl	0,0169	—0,0017	0,0152	0,0124
LiCl	NaCl	0,0161	-0,0061	0,0100	0,0092

Auch für konzentrierte Lösungen wurde eine Formel abgeleitet und an dem System: konz. HCl ges. an $PbCl_2/PbCl_2$ ges. in Wasser untersucht.

Die Gleichungen gelten auch für ungleichwertige Ionen und sind bequemer auszurechnen, als die von Planck, und werden bei der Korrektionsnatur der meisten Diffusionspotentiale diesen vorzuziehen sein, auch dann, wenn die Planckschen Gleichungen anwendbar wären.

Bei solchen Prüfungen ist es bequem, zu wissen, daß in den einfachen Sonderfällen, wie z. B. bei der Nernstschen Formel für ganz zerfallene binäre Elektrolyte oder der Gleichung:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R\vartheta}{e} \cdot ln \frac{U'_2 + U_1}{U_2 + U'_1}$$

der Faktor vor dem log für Briggssche Logarithmen gleich 0,0577 ist für 18° C.

Es fand bei der Prüfung dieser letzteren Gleichung NERNST[1]) die Werte für:

	$(\varphi_2 - \varphi_1) \cdot 10^3$ berechnet	gefunden
HCl–KCl	28,2	28,5
HCl–NaCl	33	35
HCl–LiCl	36	40
KCl–NaCl	5,2	4,0
KCl–LiCl	7,7	6,9
NaCl–LiCl	2,4	2,7

und NEGBAUR:

$KCl–NH_4Cl$	29,0	29,5

NERNST und PAULI[2]) und NEGBAUR maßen auch verwickeltere Kombinationen gleicher und verschiedener Elektrolyte von verschiedenen Konzentrationen. Nur die Endglieder waren gleich, Hg-Elektroden mit Kalomel. Die letzte Gleichung zeigt, daß die E. M. K. Null wird, wenn der Logarithmand 1 ist, das relative Voraneilen der Ionen von beiden Seiten sich in der Wirkung also eben aufhebt.

Da Temperaturunterschiede an der Grenzschicht zweier Lösungen gleicher Konzentration ebenfalls zu einem Diffusionsstrom führen, so müssen sie bei Diffusion von Elektrolyten unter Umständen und zwar im allgemeinen ebenfalls zu Diffusionspotentialdifferenzen führen. Schon VAN T'HOFF wies auf dahin gehörige Versuche von SORET[3]). Die Berechnung wird jetzt noch verwickelter, weil die n nunmehr ebenfalls von ϑ abhängen. Übrigens sind die Potentialdifferenzen nur klein. NERNST hat die Ansicht geäußert, daß außer den elektrischen und osmotischen Kräften noch andere zu berücksichtigen wären.[4]) Die einfache VAN T'HOFFsche Gesetzmäßigkeit für die Stoffwanderung bei Temperaturgefälle, die analog dem Verhalten der Gase angesetzt ist, genügt nämlich den Versuchsergebnissen nicht.[5])

Da nach den Messungen von JAHN die KELVINsche Formel für Peltierwärmen für Metall—Metall und Metall—Elektrolyt zutrifft, so folgte, daß die Peltierwärmen an der Berührungsstelle von Elektrolyten untereinander sehr klein sein mußten. Vernachlässigt man weiter die Konzentrationsänderung der Ionen infolge Temperaturänderung, so erhält man für ein „Temperatur"-Element zweiter Art mit Überführung die E. M. K. zu:

$$\varphi'_2 - \varphi'_1 = (B - B') + R(\vartheta - \vartheta') \, lnc \cdot dn \quad ,$$

worin dn die Ionenmenge pro Einheit der Elektrizitätsmenge und $B - B'$ eine unbekannte, von der Konzentration unabhängige Konstante. Gegeneinanderschaltung zweier derartiger Elemente und zwar solcher mit verschiedenen Konzentrationen liefert:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R(\vartheta - \vartheta')}{N \cdot e} \cdot ln \frac{c}{c_1} \quad (N = \text{Wertigkeit der Anionen}).$$

[1]) W. NERNST, Wied. Ann. **44**. 737. 1891.
[2]) W. NERNST und PAULI, Wied. Ann. **45**. 583. 1892.
[3]) A. SORET, Ztschr. f. phys. Chem. **1**. 487. 1887.
[4]) W. NERNST, Ztschr. f. phys. Chem. **4**. 169. 1889.
[5]) Vgl. auch W. DUANE, Wied. Ann. **65**. 395. 1898.



Daraus ergibt sich, daß die thermoelektromotorische Kraft mit steigender Ionenkonzentration steigen muß und daß:

$$\frac{\varphi - \varphi_1}{(\vartheta - \vartheta') \ln c/c_1} = \text{konst.}$$

Nernst[1]) hat Quecksilber-Kalomelelektroden in Salzsäure untersucht und dabei immer eine Stromrichtung von der kälteren zur wärmeren Stelle beobachtet. Die E. M. K. war also immer negativ.

c	c_1	t	t'	φ	φ_1	„Konstant"
0,2	0,1	30	0	−0,0104	−0,0132	$1,3 \cdot 10^{-4}$
0,2	0,01	22	8	−0,0050	−0,0085	$0,83 \cdot 10^{-4}$
0,1	0,01	30	0	−0,0132	−0,0179	$0,69 \cdot 10^{-4}$
0,1	0,01	24	5	−0,0082	−0,0115	$0,76 \cdot 10^{-4}$

Beide Folgerungen sind damit ausreichend bestätigt. Man erhält für die „Temperaturketten" erster Art eine ganz entsprechende Formel und hier muß die E. M. K. bei ausreichender Dissoziation nunmehr unabhängig vom Anion sein. Die Messungen von Bouty[2]) haben dies bereits bestätigt. A. Hagenbach[3]) fand für Cd-Elektroden in den folgenden millimolaren Lösungen in einem Temperaturintervall von 70° die praktisch gleichen thermoelektromotorischen Kräfte:

	Volt
$CdCl_2$	0,05403
$CdBr_2$	0,05889
CdJ_2	0,05068
$Cd(NO_3)_2$	0,05192

Hier müssen im Gegensatz zu den Elementen zweiter Art die E. M. K. sinken mit steigender Jonenkonzentration. Auch dies hat Hagenbach beobachtet in Lösungen von $CdCl_2$ in einem Intervall von 70° zwischen Cd-Elektroden:

c	E.M.K. Volt
0,1	−0,05851
0,01	−0,05610
0,001	−0,05403

und für $CdBr_2$

c	E.M.K. Volt
0,1	−0,6174
0,01	−0,5987
0,001	−0,5509
0,0001	−0,5232

W. Duane untersuchte elektrolytische Thermoketten, die nach dem Schema

$$\text{Elektrode} \underset{\vartheta_1}{/} \text{Lösung I} \underset{\vartheta_1}{/} \text{Lösung II} \underset{\vartheta_2}{/} \text{Lösung I} \underset{\vartheta_1}{/} \text{Elektrode}$$

---

[1]) W. Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. 4. 169. 1889.
[2]) E. Bouty, Compt. rend. 90. 917. 1880.
[3]) A. Hagenbach, Wied. Ann. 58. 21. 1896.

gebaut waren. Die Lösungen unterschieden sich nur in der Konzentration des Elektrolyten.

Man darf offenbar das Potentialgefälle längs des Temperaturgefälles vernachlässigen, denn DUANE fand die Formel (u und v die Beweglichkeiten):

$$\text{E. M. K.} = \frac{R}{e}\left(\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} \cdot \vartheta_1 - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2} \cdot \vartheta_2\right) \cdot ln\frac{c_1}{c_2}$$

recht angenähert bestätigt, wie die folgenden Messungen zeigen.

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	E gefunden Volt	E berechnet Volt
			I 0,01 KCl	II 0,1 KCl
15,3	24,8	9,5	$-1{,}97 \cdot 10^{-4}$	$-1{,}85 \cdot 10^{-4}$
15,5	32,1	16,6	−3,55	−3,29
15,7	42,1	26,4	−4,76	−5,37
15,9	48,5	32,6	−6,35	−6,74
			I 0,01 NaCl	II 0,1 NaCl
11,7	23,3	11,6	$-0{,}97 \cdot 10^{-4}$	$-0{,}96 \cdot 10^{-4}$
11,9	31,7	19,8	−1,21	−1,42
12,1	41,8	29,7	−1,63	−1,94
12,3	52,2	39,9	−2,24	−1,94

Führt man in die Formel die Überführungszahlen ein und differentiiert, so findet man durch Nullsetzen des Ergebnisses ein Maximum bei der Temperatur:

$$\vartheta = 1 - 2w_2/2 \cdot \frac{dw_2}{d\,\vartheta} \quad (w_2 = \text{Überführungszahl des Anions})$$

und man erhält für die Salzsäurekette, die in der folgenden Tabelle behandelt ist, die Temperatur des Maximums zu 51° C.

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	E gefunden Volt	E berechnet Volt
			I 0,114 HCl	II 0,009 HCl
13,2	22,2	9,0	$2{,}24 \cdot 10^{-4}$	$2{,}36 \cdot 10^{-4}$
13,4	33,4	20,0	4,28	4,38
13,5	43,3	29,8	5,40	5,37
13,7	54,2	40,5	5,46	5,56
13,9	63,6	49,7	4,79	4,77
14,1	72,2	58,1	3,42	3,89

Das Maximum liegt also recht genau in der Gegend von 50°.[1])

[1]) Vgl. auch E. PODZUS, Ann. d. Phys. (4) **27**. 859. 1908. — KASSIEWSKI, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. **41**. 115. 1909 (phys. Teil).



IV. Anwendung der Theorieen.

Spezielle Elektrochemie der elektromotorischen Kräfte.

A. Normal-Elektroden. Messung mit Halbelementen.

Die kinetischen Theorieen geben ein anschauliches Bild davon, wie die E. M. K. jeder Kette sich aus einer algebraischen Summe verschiedener Potentialsprünge zusammensetzt. Wenn man sich ihrer bedient, ist es vorteilhaft, diese Sprünge einzeln zu bestimmen. Das geschieht am einfachsten dadurch, daß man auf die Bestimmung ihres Absolutwerts verzichtet, vielmehr bei ihrer Bestimmung eine konstante Potentialdifferenz als additives Glied unbestimmt läßt. Oder, anders ausgedrückt, indem man ein genau reproduzierbares Halbelement Metall-Elektrolyt auswählt und ihm die Potentialdifferenz Null oder sonst einen festgehaltenen Wert des Potentialsprungs willkürlich durch Übereinkunft zuschreibt. Ein solches Halbelement heißt dann Bezugs- oder Normalelektrode. Vereinigt man sie beim Versuch durch ein Heberrohr mit einer anderen Kombination Metall-Elektrolyt, deren Potentialsprung man erfahren will, und mißt die E. M. K. der entstandenen Kette, so hat man von dieser nur die Spannung der Normalelektrode zu subtrahieren, um den Potentialsprung, bezogen auf die betreffende Normalelektrode, zu erhalten. Allerdings muß man dabei Diffusionspotentiale vermeiden. Sie werden dort auftreten können, wo die beiden Elektrolytlösungen einander berühren. Im allgemeinen bringt man deshalb auch die Lösungen gar nicht unmittelbar miteinander in Berührung. Das würde auch die Normalelektrode zu leicht verunreinigen. Sondern man taucht die Heberschnäbel der beiden Halbelemente in ein Zwischengefäß, das einen geeigneten anderen Elektrolyten enthält.

1. Beseitigung von Diffusionspotentialen.

1. Diese kann man umgehen, wenn man die Bezugselektrode geeignet wählen kann. Geeignet ist sie nach der Nernstschen Theorie der Diffusionspotentiale dann, wenn das Beweglichkeitsverhältnis ihrer beiden Ionen ungefähr dasselbe ist, wie das der Ionen in dem zu untersuchenden Halbelement. Enthält also das letztere viel $H^{\cdot}$-Ionen, so muß man eine saure Bezugselektrode nehmen und nicht eine mit viel langsamerem Kation usf.

2. Meist hat man nicht soviel Wahl und muß zu einer Zwischenlösung oder Zusätzen greifen. Nernst empfiehlt, beiden Halbelementen eine große Menge eines elektromotorisch in dem betreffenden Fall indifferenten Elektrolyten zuzufügen. Oft ist KNO_3 geeignet.

3. Schließlich fordert die Nernst-Plancksche Formel, daß Zwischenschaltung eines gut leitenden Elektrolyten mit etwa untereinander gleich schnell wandernden Ionen das Diffusionspotential vernichtet. Ostwald[1]) hat diese Methode empfohlen. Eine KCl-Lösung hoher Konzentration oder KNO_3 allein oder mit 15 Mol% $NaNO_3$ ist hier häufig zu brauchen.

Zwischen Lösungen desselben Elektrolyten kann man nach Cohen und Tombrock[2]) das Diffusionspotential eliminieren, indem man zwei Konzentrations-

[1]) Vgl. auch O. E. Tower, Ztschr. f. phys. Chem. **20.** 198. 1896. — Sammet, ebenda **53.** 668. — N. Bjerrum, Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 389. 1911; Ztschr. f. phys. Chem. **53.** 428. 1905. — A. C. Cumming und R. Abegg, Ztschr. f. Elektrochem. **13.** 17. 1907; Trans. Far. Soc., Dez. 1906.

[2]) E. Cohen und W. Tombrock, Ztschr. f. Elektrochem. **13.** 612. 1907; Ztschr. f. phys. Chem. **60.** 706. 1907.

ketten aus den Lösungen baut, die eine umkehrbar in bezug aufs Kation, die andere in bezug aufs Anion. Schaltet man sie zusammen, so geben sie einfach das doppelte Diffusionspotential und die anderen Potentialsprünge heben sich weg, da die Gleichungen gelten:

$$E_1 = \frac{R\vartheta}{nF} ln \frac{c}{c_1} + \pi \quad \text{und} \quad E_2 = \frac{R\vartheta}{nF} ln \frac{c_1}{c} + \pi \quad ,$$

worin π das Diffusionspotential. Hat man z. B. zwei $ZnSO_4$-Lösungen, so kann man sie mit Zn-Elektroden oder mit Hg, Hg_2SO_4-Elektroden versehen. Die Salze der Elektroden zweiter Art (s. weiter unten) müssen dabei schwerlöslich sein, damit die Voraussetzung erfüllt sei, daß die Zn-Konzentrationen sich verhalten wie die SO_4''-Konzentrationen in der anderen Kette.

Als Bezugselektroden kommen wesentlich nur zwei in Betracht, die NERNSTsche $H^{\cdot}$-Elektrode, ein z. T. in n. H_2SO_4 tauchendes, von H_2 unter Atmosphärendruck umgebenes platiniertes Platinblech[1]) und die OSTWALDschen Kalomelelektroden.[2])

Die $H^{\cdot}$-Elektrode hat hinsichtlich des Temperaturkoeffizienten und ihrer erheblichen Abhängigkeit vom Druck bedeutende Nachteile gegenüber den von beiden Faktoren weitgehend unabhängigen Kalomelelektroden. Auf Grund anderer Messungen (s. nächstes Kapitel: Kapillarelektrische Erscheinungen und Einzelpotentiale) hat man ihr absolutes Potential zu 0,283 Volt festgesetzt.

Die Kalomelelektrode[3]) besteht aus Hg, bedeckt mit einer aus Hg_2Cl_2 zusammengeriebenen Paste, die mit einer auf 0,3% genau 0,1 oder 1 n. KCl-Lösung zusammengerieben wurde und damit bedeckt wird. Ist die Konzentration der KCl-Lösung weniger genau definiert, so ist auch die E. M. K. nicht auf 1 Millivolt definiert. Den Temperaturkoeffizienten dieser Elektrode hat RICHARDS[4]) zu 0,00061 für die n.-Elektrode und zu 0,00079 für die 0,1 n.-Elektrode bestimmt, zwischen 0 und 30° C. Er ist also so klein, daß die Benützung der Elektrode vorteilhaft ist. Die E. M. K. der Normalkalomelelektrode soll nach OSTWALD zu 0,560 Volt festgesetzt werden. S. weiter unten L. SAUER.

NERNST[5]) will die $H^{\cdot}$-Elektrode mit dem Wert Null bezeichnen. Dann steht man mit ihr gerade an der Grenze zwischen den Metallen, die mit der Säure Wasserstoff entwickeln und denen, die es nicht tun.

---

[1]) N. T. M. WILSMORE, Ztschr. f. phys. Chem. **35.** 291. 1900.
[2]) W. OSTWALD, Ztschr. f. phys. Chem. **35.** 333. 1900.
[3]) Siehe hinsichtlich einer einfachen Ausführung H. DANNEEL, Ztschr. f. Elektrochem. 1904. Nr. 36; Diskussion über Zählung der Elektrodenpotentiale; Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 777ff. 1905; Herstellung der Kalomel-Elektrode siehe OSTWALD, LUTHER und DRUCKER, Phys. Chem. Messungen, 3. Aufl. 441. 1910. — Eine Hg·HgO·Alkali-Elektrode siehe bei P. TH. MULLER und H. ALLEMANDET, Journ. chim. phys. **5.** 533. 1907. — F. AUERBACH gibt (Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 13. 1912) als Nullpunkt die E. M. K. einer $H^{\cdot}$-Elektrode von 1 Atm. H_2-Partialdruck und von gleicher Temperatur wie die untersuchte Elektrode. Danach werden die Potentiale ε_H

Elektrode	0°	18°	25°
Hg / Hg_2Cl_2, 0,1 KCl . . .	+0,337	+0,337	+0,337
Hg / Hg_2Cl_2, 1,0 KCl . . .	+0,289	+0,286	+0,285
Hg / Hg_2SO_4, H_2SO_4 0,1 / 0,5		+0,68	
Hg / HgO, KOH 1,0 . . .	+0,130		+0,107
Hg / HgO, NaOH 1,0 . . .	+0,133		+0,111
Hg / HgO, NaOH 0,1 . . .	+0,184		+0,166

[4]) J. W. RICHARDS, Ztschr. f. phys. Chem. **24.** 39. 1897.
[5]) W. NERNST, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 253. 1901.

In beiden Fällen hat man Einzelpotentiale mit verschiedenen Vorzeichen zu merken. Das führt leicht zu Irrtümern und Vorzeichenfehlern. Deshalb hat Luther[1]) vorgeschlagen, als Nullpunkt eine Idealelektrode zu wählen, derart, daß alle Einzelpotentiale wirklicher Elektroden dasselbe Vorzeichen erhalten.

Die Wahl des Vorzeichens bei Potentialangaben erfolgt am zweckmäßigsten einfach algebraisch, indem man durch die Schreibfolge angibt, wie man die Polfolge meint. Schreibt man z. B.:

$$\text{Hg} - 0{,}1\ \text{KCl} = +0{,}560\ \text{Volt},$$

so meint man damit, daß die zuerst geschriebene Phase, also hier Hg, sich gegen die danach geschriebene, also hier 0,1 KCl-Lösung, mit 0,560 Volt positiv ladet. Daher erhält man für denselben Befund bei umgekehrter Folge der Stoffe:

$$0{,}1\ \text{KCl} - \text{Hg} = -0{,}560\ \text{Volt}.$$

Eine andere Bezeichnung hat Le Blanc in der 1. Auflage seines Lehrbuchs der Elektrochemie vorgeschlagen. Nach ihr sollen die Vorzeichen mit der alten Volta-Berzeliusschen Bezeichnung übereinstimmen. Man muß dazu diejenige Elektrode, die mit der Bezugselektrode (= 0 gesetzt) zusammen ein Element bildet, worin erstere den positiven Pol darstellt, mit dem negativen Vorzeichen bezeichnen.

In den späteren Auflagen gibt Le Blanc der untersuchten Elektrode immer das positive Vorzeichen und gibt die Richtung des positiven Stroms im kurzgeschlossenen Element Elektrode-Nullelektrode durch einen beigesetzten Pfeil an.

Man stellt auch wohl die Potentialsprünge in den Elementen graphisch dar. Haber[2]) gibt das Potential der Flüssigkeit durch eine horizontale Strecke wieder. Das Potential der Metalle trägt er nach oben ab, wenn die Flüssigkeit sich gegen die Metalle positiv ladet, andernfalls nach unten. Damit schließt man sich der Volta-Berzeliuschen Vorstellung an. Luther gibt die Potentialdifferenzen der Metalle und Flüssigkeiten durch senkrechte Abstände wieder, deren Endpunkte durch beliebige wagrechte Strecken verbunden sind. Die negativeren Bestandteile kommen immer tiefer unten zu stehen und man hat so den Vorteil, daß auch die Diffusionspotentiale dargestellt werden.[3])

In einer sehr wertvollen Arbeit hat L. Sauer[4]) die Kalomelelektroden (und die Merkurosulfatelektroden) gemessen und sie mit den Forderungen der Planckschen Theorie der Diffusionspotentiale verglichen. Zuerst untersucht er den Einfluß des Alters, des Lichts und der Korngröße des Kalomels und findet die Reproduzierbarkeit der Elektrode zu:

1 n. KCl		0,1 Millivolt
0,1 n. KCl		0,2 ,,
1 n. HCl		0,1 ,,
0,1 n. HCl	rund	2 ,,

Die absoluten Potentiale ergaben sich zu:

Hg –	0,1 KCl	+0,612 Volt
	1 HCl	+0,554 ,,
	0,1 HCl	+0,611 ,,

gegen die 1 n. KCl-Kalomel-Elektrode mit 0,560 Volt.

---

[1]) R. Luther, Hand- u. Hilfsbuch f. physikochem. Messungen. 384. Leipzig 1902.
[2]) F. Haber, Grundriß der technischen Elektrochemie. München u. Leipzig, Oldenbourg, 1898.
[3]) R. Luther, Ztschr. f. phys. Chem. 19. 529. 1896.
[4]) L. Sauer, Ztschr. f. phys. Chem. 47. 146. 1904.

Beobachtung und Berechnung nach der PLANCKschen Theorie stimmte auch hier nicht befriedigend überein, aber SAUER bemerkt, daß man durch andere Wahl der Beweglichkeit des Wasserstoffions immerhin wohl zu gutem Einklang werde kommen können, hält aber die Grundlagen der Dissoziationstheorie nicht für fest genug, um ein derartiges Anpassen zu rechtfertigen.

ISGARISCHEW[1]) hat eine methylalkoholische Normalelektrode untersucht, die sich mit der wäßrigen Normalwasserstoffelektrode vergleichen läßt. Andere Bezugselektroden s. bei AUERBACH.[2]) Eine Ammoniumelektrode hat J. N. BRÖNSTED in einer schönen Arbeit benützt.[3])

Man bedarf zur Untersuchung der stromliefernden Vorgänge an verschiedenen Elektroden verschiedenartiger Hilfs-, bzw. Normalelektroden. Schon die Beseitigung der Diffusionspotentiale, aber auch andere Gründe machen hier eine größere Auswählbarkeit wünschenswert.

Die Elektroden, die in bezug auf das Kation reversibel arbeiten, heißen auch oft Elektroden erster Art. Dahin gehört also die Wasserstoffelektrode. Sie kann in Lösungen ziemlich beliebiger Azidität oder Alkaleszenz verwendet werden. Besser definiert man die Elektroden erster Art als solche ohne Bodenkörper, die der zweiten Art (s. unten) als solche mit einem Bodenkörper. Dies zeigt, daß $Pt/Cl_2/Cl'$ auch zu den Elektroden erster Art zu rechnen ist.

Die Elektroden, die in bezug auf das Anion reversibel arbeiten, heißen Elektroden zweiter Art. Sie bestehen aus einem Metall in der Lösung eines schwerlöslichen Salzes von ihm. Dahin gehört die neutrale und die saure Kalomelelektrode. Mit solchen Elektroden kann man Anionenkonzentrationen bestimmen. Bedeckt man z. B. 2 Ag-Elektroden mit festem AgCl in verschieden konzentrierter KCl-Lösung, so läßt sich die E. M. K. der Kette schreiben:

$$E = \frac{R\vartheta}{F} \cdot ln \frac{(Ag^{\cdot}_1)}{(Ag^{\cdot}_2)} = \frac{R\vartheta}{F} \cdot ln \frac{(Cl'_2)}{(Cl'_1)} \quad .$$

Damit kann man Cl'-Ionenkonzentrationen bestimmen und mit anderen schwerlöslichen Salzen (AgBr, AgJ, Ag_2CO_3) die Konzentrationen der zugehörigen Anionen. Das Silber eignet sich infolge seiner besonders konstanten Wertigkeit wohl am besten, aber im Notfall kann man auch andere Metalle nehmen.[4 5])

Die Elektroden erster Art lassen sich stellenweise nicht oder nur umständlich und unsicher herstellen, so z. B., wenn die zu benützenden Metalle Wasser zersetzen.[6]) Die Elektroden III. Art enthalten zwei Bodenkörper, während die erster Art keinen, die der zweiten einen enthalten. So wurde zur Bestimmung von Thalloionen eine Thalliumelektrode dritter Art gebaut.[7]) Quecksilber mit festem Merkurojodid und festem Thallojodid in gesättigter Lösung der beiden bildete die Elektrode. Ihr Potentialsprung war am Metall bedingt durch die Merkurokonzentration. Diese wieder durch die Jodkonzentration und die endlich durch die Thallokonzentration, da als Lösungsmittel eine Thalliumlösung diente. Daher war:

$$E = \frac{R\vartheta}{F} ln \frac{(Tl^{\cdot}_1)}{(Tl^{\cdot}_2)} \quad ,$$

---

[1]) N. ISGARISCHEW, Ztschr. f. Elektrochem. **18**. 568. 1912; **19**. 491. 1913.

[2]) F. AUERBACH, Ztschr. f. Elektrochem. **18**. 13. 1912.

[3]) Ammoniumblykloridets Dannelsesaffinitet. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forhandl. 1910. 451.

[4]) J. F. SPENCER und LE PLA, Ztschr. f. anorg. Chem. **65**. 10. 1909.

[5]) Vgl. W. NERNST, Ztschr. f. phys. Chem. **4**. 129. 1899. — H. M. GOODWIN, ebenda **13**. 577. 1894. — S. BUGARSZKY, Ztschr. f. anorg. Chem. **14**. 145. 1897.

[6]) Vgl. R. LUTHER, Ztschr. f. phys. Chem. **27**. 364. 1899. — R. LUTHER und POKORNY, Ztschr. f. anorg. Chem. **57**. 290. 1908. — J. F. SPENCER, Ztschr. f. phys. Chem. **76**. 360. 1911; **80**. 125. 701. 1912. — F. AUERBACH, ebenda **86**. 243. 1914.

[7]) J. F. SPENCER, l. c.

wenn zwei solche Lösungen verschiedener Konzentration gegeneinander geschaltet waren. Die Bereitung der Pasten gleicht der bei den Elektroden zweiter Art. Die Vorsichtsmaßregeln hat Luther vor allem behandelt (l. c.).

Könnte man unabhängig auch die Konzentration der winzigen Metallionenmenge in Lösungen komplexer Salze bestimmen[1]), so ließen sich auch daraus Elektroden bauen, die man analog wie vorhin zur Bestimmung von Ionenkonzentrationen benützen könnte. Einstweilen freilich erfährt man durch Vergleichung von Metall in Komplexsalzlösung mit Metall in Salzlösung bekannten Gehalts unter Voraussetzung der Gültigkeit der Formeln, insbesondere des Superpositionsprinzips die Konzentration der Metallionen in der Komplexlösung. Für die Kette:

$$Hg/0{,}1\ Hg_2NO_3/HgS \text{ in } Na_2S/Hg$$

fand sich bei 17° aus der E. M. K. 1,252 Volt das Konzentrationsverhältnis:

$$1 : 10^{21{,}8} \ .$$

Bei der Messung solcher Ketten kann die Kapazität der Meßinstrumente leicht zu groß sein und man bedient sich hier zweckmäßig des Quadrantelektrometers. Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaßregel führt leicht zu groben Fehlern.

Das Ansteigen der E. M. K. mit abnehmender Metallionenkonzentration wie es der abnehmenden Löslichkeit entspricht, geht sehr schön aus einer kleinen Tabelle von Ostwald[2]) hervor.

$AgCl$	in 1 n. KCl	0,1 n. $AgNO_3$	0,51 Volt
,,	,, 1 n. NH_4OH	0,1 n. $AgNO_3$	0,54 ,,
$AgBr$	,, 1 n. KBr	0,1 n. $AgNO_3$	0,64 ,,
,,	,, 1 n. $Na_2S_2O_3$	0,1 n. $AgNO_3$	0,84 ,,
AgJ	,, 1 n. KJ	0,1 n. $AgNO_3$	0,91 ,,
$AgCN$	,, 1 n. KCN	0,1 n. $AgNO_3$	1,31 ,,
Ag_2S	,, 1 n. Na_2S	0,1 n. $AgNO_3$	1,36 ,,

Durch starke Veränderung der Konzentrationen kann man die Reihenfolge z. T. ändern.

Zu den hier betrachteten Konzentrationsketten kann man schließlich diejenigen Gasketten rechnen, bei denen dasselbe Gas in verschieden konzentrierten Lösungen seiner Ionen benützt wird, z. B. H_2 in Säure und Alkali. Sind beide 0,1 n., so beträgt das Diffusionspotential[3]) 0,6951 Volt und man kann bei Kenntnis der einen Ionenkonzentration die andere berechnen (s. l. c.).

B. Anwendungen der Theorie auf elektrolytische Gleichgewichte.

Die meisten elektrolytischen Gleichgewichte, über die man auf Grund von Messungen der E. M. K. entscheidet, sind mehrphasig und lassen sich daher sehr bequem mittels des thermodynamischen Potentials behandeln, das bekanntlich durch die Funktion $U + pv - \vartheta S$ gegeben ist und im folgenden mit ξ bezeichnet und je auf 1 Mol bezogen sei.

---

[1]) Unsicherheitsgrad der Methode vgl. F. Haber, G. Bodländer, R. Abegg und H. Danneel, Ztschr. f. Elektrochem. **10.** 433. 604. 607. 609. 773. 1904.

[2]) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. II. 1. 1882.

[3]) R. Lorenz und A. Böhi, Ztschr. f. phys. Chem. **66.** 733. 1909.

1. Potentialdifferenzen bei Verteilungsgleichgewicht zwischen verschiedenen Lösungen.

Löst man denselben Elektrolyten in zwei nur teilweise mischbaren Lösungsmitteln, so wird zwischen diesen in Berührung gebrachten Lösungen bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur sich auf die Dauer ein Verteilungszustand herstellen und eine Potentialdifferenz an der Grenzfläche. Wir leiten letztere ab.

Löst man KCl z. B. in a und b, so wird im Gleichgewicht gelten:

$$\xi(\mathrm{KCl})_a = \xi(\mathrm{KCl})_b \quad .$$

Zugleich muß in jeder der beiden Lösungen das Zerfallsgleichgewicht bestehen:

$$\mathrm{KCl} = \mathrm{K}^{\cdot} + \mathrm{Cl}' \quad .$$

Daher muß sein:

$$\xi(\mathrm{KCl})_a = [\xi(\mathrm{K}) + \xi(\mathrm{Cl})]_a$$

und:

$$\xi(\mathrm{KCl})_b = [\xi(\mathrm{K}) + \xi(\mathrm{Cl})]_b \quad ,$$

was mit der ersten Gleichung ergibt:

$$[\xi(\mathrm{K}) + \xi(\mathrm{Cl}]_a = [\xi(\mathrm{K}) + \xi(\mathrm{Cl})]_b \quad .$$

Dagegen wird im allgemeinen nicht $\xi(\mathrm{K})_a = \xi(\mathrm{K})_b$ sein, und ebensowenig wird entsprechendes gelten für das Anion. Vielmehr wird die Ionenverteilung ein wenig ungleich sein und daraus folgt, daß eine Potentialdifferenz an der Grenzfläche bestehen muß. Sammelt sich K in b an, so wird im Gleichgewicht sein müssen:

$$\frac{[\xi(\mathrm{K})_b - \xi(\mathrm{K})_a]}{e'} de = - E de \quad ,$$

denn für 1 Mol wird die Änderung des molaren Potentials beim Übergang einer positiven Elektrizitätsmenge de durch die Grenzfläche von a nach b durch den Klammerausdruck gegeben und de/e' Mole betrachten wir. Die Summe der virtuellen Energieänderungen aber muß im Gleichgewicht Null sein. Für die Anionen gilt dieselbe Beziehung, nur mit umgekehrtem Vorzeichen des E. Gleichsetzung ergibt:

$$\xi(\mathrm{K})_a - \xi(\mathrm{K})_b = \xi(\mathrm{Cl})_b - \xi(\mathrm{Cl})_a \quad .$$

Jetzt führen wir die Formel für ξ ein, die sich für verdünnte Lösungen ergibt:

$$\xi = \xi' + R\vartheta \ln c \quad .$$

Darin ist c die Konzentration und ξ' hängt (bei verdünnter Lösung) nur noch von der Temperatur ab. Vereinigung mit den vorigen Gleichungen liefert:[1])

$$E = -\frac{R\vartheta}{e'}\left(\ln \mathrm{K}_k + \ln\frac{c(\mathrm{K})_b}{c(\mathrm{K})_a}\right)$$

$$E = \frac{R\vartheta}{e'}\left(\ln \mathrm{K}_{cl} + \ln\frac{c(\mathrm{Cl})_b}{c(\mathrm{Cl})_a}\right) \quad .$$

---

[1]) Vgl. W. Nernst, der als eine Lösung Mischkristalle betrachtet, Ztschr. f. phys. Chem. 9. 140. 1892. — W. Nernst und Riesenfeld, Wied. Ann. 8. 600. 1902. — E. H. Riesenfeld, ebenda 609. 616 und Inaug.-Diss. Göttingen 1901. — W. Hittorf, Wied. Ann. 9. 243. 1902; Ztschr. f. phys. Chem. 68. 459. 1909. — E. Abel, Ztschr. f. phys. Chem. 56. 612. 1906; Ztschr. f. Elektrochem. 13. 305. 1907.

Darin bedeuten die Größen:

$$ln\, K_k = \frac{\xi'(K)_b - \xi'(K)_a}{R\,\vartheta} \quad \text{und} \quad ln\, K_{cl} = \frac{\xi'(Cl)_b - \xi'(Cl)_a}{R\,\vartheta} \quad ,$$

welche beiden Ausdrücke sich auf Gleichheit der thermodynamischen Potentiale gleicher Ionen in beiden Lösungsmitteln, also auf die (gedachte) Abwesenheit der Doppelschichten bezieht. Also auch $\frac{c\,(K)_a}{c\,(K)_b} = K_k$.

Der Elektroneutralität zufolge ist:

$$\frac{c\,(K)_b}{c\,(K)_a} = \frac{c\,(Cl)_b}{c\,(Cl)_a} \quad .$$

Addition der Gleichungen für E ergibt nun:

$$E = \frac{R\,\vartheta}{2e'} \cdot ln \frac{K_{cl}}{K_k} \quad ,$$

Subtraktion dagegen:

$$c\,(K)_a : c\,(K)_b = \sqrt{K_k \cdot K_{cl}} \quad .$$

Diese Formeln hat in wenig anderer Gestalt Luther[1]) abgeleitet, die vorliegende Darstellung gab van Laar.[2])

Da bei verdünnten Lösungen K_k und K_{cl} fast unabhängig sind von c_a und c_b, so wird auch E fast unabhängig davon. Die letzte Gleichung stellt den Nernstschen Verteilungssatz dar, bezogen auf K-Ionen. Sie zeigt, daß seine Gültigkeit auf verdünnte Lösungen zu beschränken ist.

Ist K_{KCl} der Verteilungskoeffizient von KCl (undissoziiert) und C_a und C_b die beiden Zerfallskonstanten, so ergeben unsere Grundgleichungen ohne weiteres

$$\frac{(1-\alpha_a)\,c_a}{(1-\alpha_a)\,c_b} = K_{KCl} \quad ; \quad \frac{(\alpha_a\,c_a)^2}{(1-\alpha_a)\,c_a} = C_a \qquad \frac{(\alpha_b\,c_b)^2}{(1-\alpha_b)\,c_b} = C_b \quad .$$

Daraus ergibt sich:

$$K_k \cdot K_{cl} = K_{KCl} \cdot \frac{C_a}{C_b} \quad .$$[3])

Es ist leicht, von hier aus mit van Laar[4]) den später von Luther (l. c.) abgeleiteten Satz formal zu gewinnen, den der zweite Hauptsatz, wie ohne weiteres einzusehen, für gesättigte Lösungen desselben Stoffs in zwei Lösungsmitteln fordert. Sie müssen bekanntlich bei gleicher Temperatur und gleichem Druck auch immer im Verteilungsgleichgewicht stehen.

Aus dem Gleichungstripel für die drei Gleichgewichte folgt:

$$\frac{(1-\alpha_a)\,c_a}{(1-\alpha_b)\,c_b} = K_{kcl} \quad ; \quad \frac{\alpha_a\,c_a}{\alpha_b\,c_b} = \sqrt{K_k \cdot K_{cl}}$$

und das ergibt, wie gleichfalls Luther[5]) schloß:

$$\frac{1-\alpha_a}{\alpha_a} : \frac{1-\alpha_b}{\alpha_b} = \frac{K_{KCl}}{\sqrt{K_k - K_{cl}}} \quad ,$$

d. h. bei verdünnten Lösungen konstant.

---

[1]) R. Luther, Ztschr. f. phys. Chem. **19**. 537. 1896.

[2]) J. van Laar, V. K. A. v. W. Amsterdam. **8**. 1. 1903; Arch. Neerl. (2) **8**. 226. 1903.

[3]) W. Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. **8**. 138. 1901.

[4]) J. van Laar, Ztschr. f. phys. Chem. **15**. 457. 1894; **18**. 245. 1895.

[5]) Luther, Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 496. 1902. S. a. E. Brunner, Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 415. 1905. — J. Neustadt und R. Abegg, Ztschr. f. phys. Chem. **69**. 486. 1909. — J. Neustadt, Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 866. 1910. — F. Krüger, ebenda **17**. 451. 1911.

VAN LAAR[1]) hat daran anschließend noch eine weitere Verallgemeinerung erhalten und ist dabei noch zu weiteren, z. T. schon empirisch gefundenen Beziehungen gekommen. Wir folgen jetzt seiner Ableitung, die sich der VAN DER WAALSschen Formel bedient.

Das totale thermodynamische Potential eines Gemisches sei:

$$\xi = C - Q + R\vartheta \sum (n_1 \ln c_1) \quad ,$$

worin:

$$C = -\sum (n_1 k_1)\, \vartheta\, (\ln \vartheta - 1) + \sum [n_1 (e_1)_0] - \vartheta \sum [n_1 (s_1)_0]$$

und:

$$Q = \int p\,dV - pV - R\vartheta \Sigma\, n_1 \cdot \ln \sum n_1 \quad .$$

Führt man:

$$p = \frac{n_1 R\vartheta}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

ein und setzt:

$$\xi_1 = \frac{\partial Z}{\partial n_1} = C_1 - \beta_1 + R\vartheta \cdot \ln c_1 \;, \quad \text{worin} \quad C_1 = \frac{\partial C}{\partial n_1} \quad \text{und} \quad \beta_1 = \frac{\partial Q}{\partial n_1} \quad .$$

Man findet:

$$C_1 = -k_1 \vartheta \cdot (\ln \vartheta - 1) + (e_1)_0 - \vartheta\, (s_1)_0 \quad ,$$

also außer von ϑ nur von k_1, $(e_1)_0$, $(s_1)_0$, mithin der Molekülart n_1 abhängig. Ferner ist.

$$\beta_1 = R\vartheta \left[\ln\left(\frac{V - b}{n_1}\right) - 1\right] - \frac{n_1 R\vartheta}{(V - b)} \cdot \frac{\partial b}{\partial n_1} + \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial a}{\partial n_1} \quad .$$

Bei Flüssigkeiten erhält man wegen der Kleinheit von p neben a/V^2 und der von V neben b genähert:

$$\beta_1 = R\vartheta \cdot \left(\ln \frac{R\vartheta}{a/b^2} - 1\right) - \frac{\partial}{\partial n_1}\left(\frac{a}{b}\right) \quad .$$

Berücksichtigt man noch den Unterschied zwischen V und b, so kommt nach VAN DER WAALS und VAN LAAR[2]) noch ein Glied hinzu, das aber in den meisten Fällen vernachlässigt werden kann. Es ist $\xi'_1 = C_1 - \beta_1$, also:

$$\underline{\xi'_{KCl} - 0{,}5\,(\xi'_K + \xi'_{Cl}) = C_{KCl} - 0{,}5\,(C_K + C_{Cl}) -}$$

$$\underline{- \left[\frac{\partial}{\partial n_{kcl}} \frac{a}{b} - 0{,}5\left(\frac{\partial}{\partial n_k} \frac{a}{b} + \frac{\partial}{\partial n_{cl}} \frac{a}{b}\right)\right]} \quad .$$

Das Glied mit $R\vartheta \cdot \ln \ldots$ verschwindet also und läßt, da $\frac{a}{b}$ angenähert eine lineare Funktion der Molzahlen ist, Funktionen der gelösten Moleküle und Ionen übrig, so daß genähert für alle Lösungsmittel bei Verteilungsgleichgewicht:

$$\mathrm{K}_{KCl} = \sqrt{\mathrm{K}_K \cdot \mathrm{K}_{Cl}}$$

und mithin auch genähert:

$$\alpha_a = \alpha_b \quad .$$

---

[1]) J. VAN LAAR, Ztschr. f. phys. Chem. **58**. 567. 1907.
[2]) J. VAN LAAR, Arch. Teyler (2) **10**. 1. 1905.

Die Dissoziationsgrade desselben Stoffs in gesättigter Lösung in verschiedenen Lösungsmitteln sind daher ungefähr gleich. Das hat Walden früher schon durch Versuche empirisch gefunden.

Daher wird wiederum angenähert:

$$\frac{c_a}{c_b} = K_{KCl} = \sqrt{K_K \cdot K_{Cl}} = \frac{C_a}{C_b} \quad .$$

Die Gleichgewichtskonzentrationen beim Verteilungsgleichgewicht und folglich auch die Sättigungskonzentrationen müssen sich genähert verhalten, wie die Dissoziationskonstanten. Dies ist die Abegg-Bodländersche Beziehung zwischen Ionisierungstendenz und Löslichkeit.[1] Das gilt in dieser einfachen Form nur für einen Elektrolyt in verschiedenen Lösungsmitteln. Für zwei Elektrolyte im selben Lösungsmittel ist keine so einfache Beziehung vorhanden. Doch läßt sich ableiten, daß in verdünnten Lösungen für zwei beliebige Lösungsmittel beispielsweise die E sich fast additiv verhalten werden also:

$$E_{KCl} - E_{NaCl} = E_{KNO_3} - E_{NaNO_3} \quad .$$

Die Grenzkräfte zwischen zwei Phasen verhalten sich etwas verwickelter als es nur dem Unterschied in der Zusammensetzung der beiden homogenen Phasen entspricht. Denn an der Grenzfläche bildet sich noch ein Adsorptionspotential aus, das gleichfalls die Doppelschicht beeinflußt (vgl. auch den Abschnitt Elektrokapillarität).

Sehen wir zunächst davon ab, so können wir zuerst aus dem II. Hauptsatz den Schluß ziehen, daß die E. M. K. Null sein muß für die Kette.

$$\mathrm{Ag} \underset{\mathrm{I}}{/} \text{Lösungsmittel I gesätt. an } \mathrm{AgCl} \underset{\mathrm{II}}{/} \text{Lösungsmittel II gesätt. an } \mathrm{AgCl} \underset{\mathrm{III}}{/} \mathrm{Ag}$$

und daß dieser Schluß auch noch für zwei beliebige Lösungen gelten muß, auch wenn sie nicht gesättigt sind, falls nur Verteilungsgleichgewicht zwischen ihnen besteht.

Schaltet man nun zwischen Lösungsmittel II und Ag nochmals eine Lösung mit Lösungsmittel I, aber anderer Konzentration an Elektrolyt, als links, so hat man eine Kette:

$$\mathrm{Ag}/c_1 \text{ in Mittel I} \underset{\mathrm{II}}{/} c_3 \text{ in Mittel II} \underset{\mathrm{III}}{/} c_2 \text{ in Mittel I}/\mathrm{Ag} \quad .$$

Dies liefert, sobald sich bei II und III Verteilungsgleichgewicht hergestellt hat, eine Konzentrationskette.[2] Es wird sich in Lösungsmittel II bei II eine Konzentration c_4 und bei III eine Konzentration c_5 herstellen und es muß dann nach der Thermodynamik gleichgültig sein, ob man die Elektroden stehen läßt oder in diese mit dem Mittel I jeweils ins Verteilungsgleichgewicht gekommenen Schichten setzt. Man kann sie also in c_4 und c_5 tauchen und dann bleibt alles wie es war und man kann die Konzentrationskette ohne weiteres berechnen:

$$E = N \cdot n \frac{R\vartheta}{N'F} \ln c_4/c_5 \quad .$$

Darin ist N die Wertigkeit des Kations, N' die des Anions, n die Überführungszahl des letzteren. Da $c_1/c_4 = c_2/c_5 = k$ (Verteilungskoeffizient) ist, so kommt es nur auf die bekannten Außenkonzentrationen c_1 und c_2, vielmehr auf ihr Verhältnis an.

[1] R. Abegg und G. Bodländer, Ztschr. f. anorg. Chem. 20. 457. 1899.
[2] E. H. Riesenfeld, Drudes Ann. 8. 606. 1902.



Nunmehr gehen wir zu der schon zitierten Arbeit von HABER und BEUTNER[1]) über, worin die Grenzkräfte von Salzen gegen ihre Lösungen behandelt sind (l. c.). Der Potentialsprung läßt sich mittels der NERNSTschen Verteilungskoeffizienten anschaulich gestalten, die wie für jedes Molekül, so auch für jedes Ion einen bei konstanter Temperatur unveränderlichen Wert haben sollen. Zufolge dem II. Hauptsatz wird jetzt die E. M. K. einer Kette:

Ag/AgCl fest/gesätt. Lösung von AgCl/Ag

gleich Null und bleibt dies auch, wenn man die gesättigte Lösung durch Ag_2SO_4 ersetzt.

Ketten aber von der Form:

$$\underset{\mathrm{I}}{Ag/AgCl}\ \text{fest}/\underset{\mathrm{II}}{NaCl}\ \text{fest}/\underset{\mathrm{III}}{Na_2SO_4}\ \text{fest}/\underset{\mathrm{IV}}{Ag_2SO_4}\ \text{fest}/\underset{\mathrm{V}}{AgCl}\ \text{fest}/\underset{\mathrm{VI}}{Ag}$$

haben eine E. M. K., die nur durch die Salze bedingt ist, ohne Mitwirkung an den Elektroden sitzender Kräfte, wie HABER mit Recht besonders hervorhebt.

Die stromliefernde Reaktion muß hier sein:

$$2\,AgCl + Na_2SO_4 = Ag_2SO_4 + 2\,NaCl\ .$$

Für diese feste Reaktion wird das BODLÄNDERsche, also auch das NERNSTsche Theorem gelten müssen, und deshalb auch die HELMHOLTZ-THOMSONsche Regel. Die Wärmetönung ist 25000 cal, was ergibt:

$$E = \frac{25000}{2 \cdot 23054} = 0{,}54 \text{ Volt gegen } 0{,}525 \text{ gemessen bei } 310^0$$
$$\text{und } 0{,}52 \quad ,, \quad ,, \quad 250^0.$$

Die HELMHOLTZ-THOMSONsche Regel und die von BODLÄNDER sind also bestätigt, für das NERNSTsche Theorem reicht die Genauigkeit nicht aus.

Mit ähnlichem Erfolg ist noch eine Anzahl anderer Ketten untersucht worden.

Am wichtigsten erscheint wohl der folgende Schluß:

„Der Umstand, daß die Kräfte dieser Ketten nicht an den Elektroden, sondern an der Berührungsstelle der festen Salze ihren Sitz haben, erlaubt uns ohne Änderung der Elektroden lediglich durch andere Anordnung und Zahl der Salzschichten, die sich zwischen ihnen befinden, die Kraft zu Null zu machen oder ins Beliebige zu steigern. Hierin kommt die besondere Natur dieser Ketten klar zum Ausdruck. Denn bei Ketten, bei welchen die Kräfte an den Berührungsstellen der Elektroden mit dem Elektrolyten ihren Sitz haben, kann man die Kraft nicht verdoppeln, ohne die Anzahl dieser Berührungsstellen zu verdoppeln, was mit der Vermehrung der Anzahl der Elektroden auf das Doppelte für jede Verdoppelung der Kraft gleichbedeutend ist."

Später haben dann HABER und KLEMENSIEWICZ[2]) die Theorie der E. M. K. an der Grenze Glas-Wasser[3]) bei 20° und 90° und an der Grenze Benzol-Wasser, Toluol-Wasser und Metaxylol-Wasser bei 20°, die durch Säuren oder Alkalien hervorgerufen wird, entwickelt. Die Kräfte verhielten sich, ganz wie erwartet, und änderten sich wie die an umkehrbaren Wasserstoff- und Sauerstoffelektroden diesseits und jenseits des neutralen Punkts mit dem log der Azidität, bzw. Alkalität. Eine Deutung des Verhaltens des tierischen Muskels

[1]) S. a. R. BEUTNER, Ztschr. f. phys. Chem. 87. 385. 1914; Ztschr. f. Elektrochem. 15. 366. 433. 1908; 18. 319. 467. 1913.

[2]) F. HABER und Z. KLEMENSIEWICZ, Ztschr. f. phys. Chem. 67. 385. 1909.

[3]) S. a. F. POWIS, Ztschr. f. phys. Chem. 89. 91. 179. 186. 1914. Öl, Glas, Wasser.

wird angeschlossen. Physiologische Folgerungen drängen sich angesichts des oben wiedergegebenen Passus auf. Man mag an den elektrischen Apparat der Zitteraale usw. denken.

E. Baur[1]) hat dafür ein Modell gebaut.

2. Die Zahlwerte des elektrolytischen Lösungsdrucks (Spannungsreihen).

Man kann auch diesen Begriff vom thermodynamischen Potential aus umschreiben, indem man im Prinzip dieselbe Entstehung der Doppelschicht betrachtet, wie in der vorigen Nummer (s. auch folgendes Kapitel: Kapillarelektrische Erscheinungen) und erhält dabei als E. M. K. an einer eingetauchten Zn-Elektrode:

$$E = \frac{R\vartheta}{ne'} \cdot ln \frac{K}{\alpha' c} \quad .$$

Darin bedeutet n die Wertigkeit, αc die Konzentration der Zn-Ionen in der Lösung und K ist definiert durch:

$$\xi_{zn} - \overset{+}{\xi'}_{zn} = R\vartheta \cdot lnK$$

und

$$\overset{+}{\xi}_{zn} = \overset{+}{\xi'}_{zn} + R\vartheta \cdot lnc \quad .$$

K wird übrigens wegen der Metastabilität der Metallwelt [vgl. E. Cohens Arbeiten[2])] selten sehr definiert bestimmt sein. Bedeutung von K s. a. A. Smits.[3])

Darin bedeutet ξ_{zn} das molare (auf 1 Mol bezogene) thermodynamische Potential des neutralen Zn-Metalls und $\overset{+}{\xi}_{zn}$ das des Zn-Ions. Die Beziehungen gelten wiederum nur für verdünnte Lösungen. Für das Löslichkeitsgleichgewicht der Zn-Ionen erhielte man:

$$\xi_{zn} = \overset{+}{\xi}_{zn} = \overset{+}{\xi'}_{zn} + R\vartheta \cdot ln\alpha_s s \quad ,$$

worin $\alpha_s s$ die Sättigungskonzentration der Zn-Ionen bedeuten muß. Eben diese Größe ist aber auch nach obigem gleich K. Unsere Gleichung für E stellt also die auf Konzentrationen an Stelle von Drucken angeschriebene Nernstsche Gleichung dar. Die Überlegung weist darauf hin, daß die Konstanz von K auf verdünnte Lösungen zu beschränken ist.[4]) Die Werte von E_0, nämlich die E. M. K. bei 18° an einer in normale Lösung der zugehörigen Ionen getauchten Metallelektrode, heißen die Elektrodenpotentiale und sind einer

[1]) E. Baur, Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 590. 1913.

[2]) Ferner Ch. E. Fawsitt, Edinb. Proc. **26**. 2; Beibl. 568. 1907. — G. T. Beilby, Proc. Roy. Soc. **79**. Serie A. 463, 1907. — Ch. E. Fawsitt, Journ. Chem. Soc. **25**. 1133; **26**. 3. 1907. — E. Cohen, Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 589; Ztschr. f. phys. Chem. **63**. 625. 1908. — M. Grassi, Nuovo Cim. (5) **13**. 202. 1907. — Th. W. Richards und G. E. Behr, Ztschr. f. phys. Chem. **58**. 301. 1907. — Ed. Heyn, Ztschr. f. phys. Chem. **58**. 761. 1907. — Ch. M. van Deventer und H. van Lommel, Chem. Weekblad **4**. 771. — D. Faust, Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 161. 1907. — F. Haber und W. Maitland, Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 304. 1907. — E. Cohen und K. Inouye, Ztschr. f. phys. Chem. **71**. 301. 625. 1910; **74**. 202. — E. Cohen und J. F. Kröner, ebenda **82**. 587. 1913. — E. Cohen und A. L. Th. Moesveld, ebenda **85**. 419. 1913. — E. B. Wolff, Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 19. 1913. — E. Cohen, ebenda **19**. 23. 1913.

[3]) A. Smits, Versl. K. Ak. v. Wet. **14**. 859. 1906; Beibl. 617. 1907.

[4]) A. Smits, ibid.

Tabelle von WILSMORE[1]) [s. a. NEUMANN[2])] entnommen und auf die n.-Kalomel-elektrode = + 0,560 Volt umgerechnet in folgender Tabelle enthalten. Der log K für 18° ist beigefügt.

Tabelle von WILSMORE-NEUMANN.

Ionenart elektropositiv	E_0	log K	Ionenart elektronegativ	E_0	log K
$K^{\cdot}$	+(2,92)	+(50,5) · 1	$Co^{\cdot\cdot}$	−0,045	−0,78 · 2
$Na^{\cdot}$	(2,54)	(44,0) · 1	$Ni^{\cdot\cdot}$	0,049	0,85 · 2
$Ba^{\cdot\cdot}$	(2,54)	(41,0) · 2	$Sn^{\cdot\cdot}$	0,085	1,47 · 2
$Sr^{\cdot\cdot}$	(2,49)	(43,1) · 2	$Pb^{\cdot\cdot}$	0,129	2,23 · 2
$Ca^{\cdot\cdot}$	(2,28)	(39,5) · 2	$H^{\cdot}$	0,277	4,80 · 1
	(2,26)	(39,1) · 2			
$Mg^{\cdot\cdot}$	1,210 ?	21,0? · 2	$Cu^{\cdot\cdot}$	0,606	10,5 · 2
$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	1,00 ?	17,3 ? · 3	$As^{\cdot\cdot\cdot}$	0,57	9,8 · 3
$Mn^{\cdot\cdot}$	0,798	13,8 · 2	$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	0,67	11,6 · 3
$Zn^{\cdot\cdot}$	0,493	8,53 · 2	$Sb^{\cdot\cdot\cdot}$	0,74	12,8 · 3
$Cd^{\cdot\cdot}$	0,143	2,48 · 2	$Hg_2^{\cdot\cdot}$	1,027	17,8 · 2
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	0,063	1,09 · 2	$Ag^{\cdot}$	1,048	18,1 · 1
$Tl^{\cdot\cdot}$	0,045	0,78 · 2	$Pd^{\cdot\cdot}$	1,07	18,5 · 2
			$Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	1,14	19,7 · 4
			$Au^{\cdot\cdot\cdot}$	1,36	23,5 · 3
			J'	0,79	
			Br'	1,27	
			O''	1,35	
			Cl'	1,69	
			F'	2,24	

Dies ist eine exakte Spannungsreihe. Wenn auch die Wahl der Zahlen einigermaßen willkürlich ist, da normale Ionenlösungen verwendet sind, so macht dies doch nicht viel aus an den Größenordnungen. Denn Änderung der Konzentration um eine Zehnerpotenz verändert E nur um 0,0577 Volt, bei 18°. Und da auch die Temperaturabhängigkeit der E nur klein ist, so gewährt die Tabelle trotz ihrer speziellen Bedingungen die Möglichkeit zu recht allgemeinen Ungefährschlüssen.

Der Schule von G. N. LEWIS verdankt man eine große Anzahl von Potentialmessungen. G. N. LEWIS und C. L. VON ENDE[3]) maßen die Tl-Elektrode und fanden bei 25° auf wenige Zehntelmillivolt genau 0,6170 Volt gegen 0,602 von BRISLEE (17°), 0,614 von ABEGG und SPENCER und 0,605 von NEUMANN gemessen.[4]) G. N. LEWIS und CH. A. KRAUS setzten bei der Messung des Na-

[1]) N. T. M. WILSMORE, Ztschr. f. phys. Chem. **35.** 318. 1900. Elektrodenpotentiale in flüssigem NH_3 siehe N. T. M. WILSMORE und F. M. G. JOHNSON, Trans. Farad. Soc. **3.** 70; Ztschr. f. Elektrochem. **14.** 203. 223. 1908. — Methodik der Elektrodenpotentiale s. a. W. KISTIAKOWSKY, Ztschr. f. Elektrochem. **14.** 113. 1908. — Andere Arbeiten über Elektrodenpotentiale siehe J. VAN LAAR, Chem. Weekblad **5.** 124. — L. BRUNER und ZAWADZKI, Krak. Anz. 267. 1909; Ztschr. f. anorg. Chem. **65.** 136 (Potential $S \rightarrow S''$). — C. P. SCHOCH, Amer. Chem. Journ. **41.** 208. 1909 (Ni und H_2). — W. MUTHMANN und F. FRAUNBERGER, Bayr. Akad. Ber. **34.** 201. 1904; Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 363. 1904. — J. NEUSTADT und R. ABEGG, Ztschr. f. phys. Chem. **69.** 486. 1909 (Potentiale in nichtwässrigen Lösungsmitteln). — W. KISTIAKOWSKI, Ztschr. f. phys. Chem. **70.** 206. 1910. — M. LE BLANC und D. REICHINSTEIN, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 813. 1905; **12.** 649. 1906; **15.** 261. 1909 (Zwitterelemente). — K. DRUCKER, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 236. 1912. — G. v. HEVESY und R. E. SLADE, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 1001 (Ta). — J. EGGERT, ebenda **21.** 349. 1910. Siehe ferner F. G. DONNAN, Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 572. 1911 (Membranpotentiale). — L. v. PUTNOKY, Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 920. 1913 (Flüssigkeit—Gas). — F. HABER und A. KLEMENSIEWICZ, Ztschr. f. Elektrochem. **20.** 485. 1914. — E. BOSE, ebenda **10.** 588. 1904.

[2]) B. NEUMANN, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 193. 1894.

[3]) G. N. LEWIS und C. L. VON ENDE, Journ. Amer. Chem. Soc. **32.** 732. 1910.

[4]) S. a. F. J. BRISLEE, Trans. Faraday Soc. **4.** 157. 1909.

Potentials gegen seine n.-Lösung bei 25°[1]) die Normalkalomelelektrode gleich Null und fanden so 2,9981 Volt, während Lewis und Keyes[2]) Kalium in n.-Kalium-Ionenlösung zu 3,2084 und Lithium in n.-Li-Ionenlösung zu 3,3044[3]) maßen. Lewis und Rupert[4]) hatten das Chlorpotential (n.-Cl′-Ionenlösung, Cl_2 von Atmosphärendruck) zu −1,0795 Volt gegen die Kalomelelektrode, gemessen auf einige Zehntelmillivolt genau. Das stimmt befriedigend mit dem obigen Wert $-1{,}69 + 0{,}56 = -1{,}13$, und gut mit dem späteren (s. weiter unten: Gasketten) −1,0702 von Müller.

Hinsichtlich der Einzelpotentiale, die heute als genaueste gelten, sei auf die Berichte der Potentialkommission verwiesen.

Eine neuere Tabelle nach diesen ist im folgenden wiedergegeben; die Normalkalomelelektrode ist gleich Null gesetzt. Wo keine Konzentrationsangaben beigesetzt sind, sind normale Lösungen vorausgesetzt. Diese Größen heißen Normalpotentiale e_{0_c}.

Tabelle.

$K-K^{\cdot}$	−3,5	$Fe-Fe^{\cdot\cdot}$	−0,71	$Sb-Sb^{\cdot\cdot\cdot}$	−0,2	J_2fest−2 J′	+0,26
$Na-Na^{\cdot}$	−3,1	$Fe-Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	−0,32	$Bi-Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	−0,1	Br_2fl.−2 Br′	+0,80
$Ba-Ba^{\cdot\cdot}$	−3,1	$Cd-Cd^{\cdot\cdot}$	−0,68	$As-As^{\cdot\cdot\cdot}$	−0,0	Cl_2gas−2 Cl′	+1,07
$Sr-Sr^{\cdot\cdot}$	−3,0	$Tl-Tl^{\cdot}$	−0,60	$Cu-Cu^{\cdot\cdot}$	+0,06	Fl_2gas−2 Fl′	+1,6
$Li-Li^{\cdot}$	−3,0	$Tl-Tl^{\cdot\cdot\cdot}$	+0,44	$Cu-Cu^{\cdot}$	+0,23	H−1 n. OH′	−1,10
$Ca-Ca^{\cdot\cdot}$	−2,8	$Co-Co^{\cdot\cdot}$	−0,57	$Ag-Ag^{\cdot}$	+0,52	$H-H_2O$	−0,69
$Mg-Mg^{\cdot\cdot}$	−1,83	$Co-Co^{\cdot\cdot\cdot}$	+0,1	$2Hg-Hg_2^{\cdot\cdot}$	+0,52	H−1 n. $H^{\cdot}$	+0,28
$Mn-Mn^{\cdot\cdot}$	−1,3	$Ni-Ni^{\cdot\cdot}$	−0,50	$Hg-Hg^{\cdot\cdot}$	+0,58	O−1 n. $H^{\cdot}$	+0,13
$Zn-Zn^{\cdot\cdot}$	−1,04	$Pb-Pb^{\cdot\cdot}$	−0,40	$Au-Au^{\cdot\cdot\cdot}$	+1,0	$O-H_2O$	+0,54
$Cr-Cr^{\cdot\cdot}$	−0,9	$Sn-Sn^{\cdot\cdot}$	−0,38	$Au-Au^{\cdot}$	+1,2	O−1 n. $H^{\cdot}$	+0,95
$Cr-Cr^{\cdot\cdot\cdot}$	−0,8	$H-H^{\cdot}$	−0,28	Sfest−S″	−0,83		

Zwischen den Normalpotentialen in verschiedenen Lösungsmitteln besteht (s. a. vorige Nummer) eine Beziehung[5]), die sich an Hand der Löslichkeit ableiten läßt.

Wir betrachten Ketten z. B. aus einem Halogen und einem Metall zusammengesetzt, wobei als Elektrolyt eine gesättigte Lösung des Halogenids dient. Ist die Löslichkeit gering, so kann man infolge der Verdünnung jedenfalls setzen, beispielsweise bei AgCl:

$$E = e_0\,\mathrm{Ag} - e_0\,\mathrm{Cl} + \frac{R\vartheta}{F} \cdot ln\,[(\mathrm{Ag}^{\cdot}) + ln\,(\mathrm{Cl}')] = 1{,}178 \text{ Volt} \quad .$$

Das logarithmische Glied ist der ln des Löslichkeitsprodukts, das sich z. B. gesondert in einem Lösungsmittel bestimmen läßt. Für AgBr in Wasser findet

	Wasser	Methylalkohol	Äthylalkohol
J	—	—	—
Br	0,467	0,418	0,471
Cl	0,772	0,707	0,712
Ag	—	—	—
Hg	−0,03	−0,03 bis −0,05	−0,00 bis −0,01
Cu	−0,45	−0,453	−0,55 bis −0,57
Pb	−0,90	−0,97 bis −0,98	−0,93 „ −0,98
Cd	−1,20	−1,196 „ −1,20	−1,14 „ −1,16
Zn	−1,55	−1,54 „ −1,55	−1,43 „ −1,44

[1]) G. N. Lewis und Ch. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc. **32.** 1459. 1910.
[2]) G. N. Lewis und F. G. Keyes, Journ. Amer. Chem. Soc. **34.** 119. 1912.
[3]) G. N. Lewis und F. G. Keyes, Journ. Amer. Chem. Soc. **35.** 340. 1913.
[4]) G. N. Lewis und F. Rupert, Journ. Amer. Chem. Soc. **33.** 299. 1911.
[5]) J. Neustadt, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 866. 1910.

man 1,023 Volt, und die Differenz hängt mithin nur noch von der Differenz der Normalpotentiale ab, wenn, wie das tatsächlich ausreichend der Fall ist, das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte zweier Stoffe für zwei Lösungsmittel gleich bleibt.

Setzt man die e_0 für J und Ag willkürlich gleich Null, so erhält man für die Lösungsmittel Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol vorstehende Tabelle.

Wegen der Ionenhydratation sollten diese Beziehungen eigentlich nicht so glatt gelten. Wenn sie es doch tun, so kann man dies als einen Grund gegen die Annahme der Hydratation oder als eine besondere vereinfachende Beziehung auffassen.

von Hevesy[1]) verdankt man die ersten Versuche, die Spannungsreihe der Radioelemente zu bestimmen. Das Verhältnis der an einer Kupferplatte aus einer Lösung abgeschiedenen Mengen ergibt die Reihenfolge der Elemente, falls die Ionenkonzentrationen der verglichenen Radioelemente in der Lösung gleich sind. Denn die Atomgewichte sind fast gleich. Es ergaben sich die beiden wichtigen Regeln:

1. β-strahlende Umwandlungen liefern ein edleres Produkt, als die Muttersubstanz, α-strahlende ein unedleres.

2. Bei beiden Umwandlungen ändert sich die Stellung in der Spannungsreihe stark.

Die folgende Tabelle enthält die Reihenfolge vom positivsten ausgehend. Elemente auf einer Zeile lassen noch nicht unterscheiden, welche Spannungsunterschiede zwischen ihnen bestehen.

	Atomgewicht
Ra, Th X, Act X, Mesothor I	228,5 bis 224,5
Th, Radiothor, Radioaktinium, Jo, Ur X	234,5 „ 228,5
Ur I, Ur II	238,5 „ 234,5
ThD, ActD, RaC_2	210 „ 208,5
RaB, ThB, ActB	214 „ 212,5
RaD	210
RaE	210
RaC_1, ThC_1, $ActC_1$	214 bis 212,5
RaA, ThA, ActA	218 „ 216,5
RaF	210

Schließlich seien schon hier die Normalpotentiale für einige Ionenumwandlungen angeführt, deren eingehende Besprechung, wie auch die zahlreicher Werte aus der Wilsmoreschen Tabelle erst bei den Oxydations-Reduktionsketten erfolgt.

	e_{0c}
$Cu^{\cdot}$–$Cu^{\cdot\cdot}$	−0,11
$Fe(CN)_6''''$–$Fe(CN)_6'''$	+0,12
$Fe^{\cdot\cdot}$–$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	+0,47
$Hg_2^{\cdot\cdot}$–2 $Hg^{\cdot}$	+0,64
$Tl^{\cdot}$–$Tl^{\cdot\cdot\cdot}$	+0,96
$Co^{\cdot\cdot}$–$Co^{\cdot\cdot\cdot}$	+1,5
$Pb^{\cdot\cdot}$–$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	+1,5

Diese Potentiale sind von der Potentialkommission aufgestellt.

[1]) G. v. Hevesy, Phys. Ztschr. **13.** 715. 1912; Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 546. 1912; **19.** 291 1913. S. a. K. Fajans, Phys. Ztschr. **14.** 131. 1913.

Die Annahme, daß die „unbeteiligten“ Ionen, also z. B. an einer Metallelektrode die Anionen, ohne Wirkung auf den Potentialsprung seien, trifft nicht genau zu.[1] Man kann dies mit Adsorptionspotentialdifferenzen erklären, aber etwas ausreichend Prüfbares, Zwangläufiges ist dabei noch nicht herausgekommen.

Eine Abhandlung von Fredenhagen[2] sucht eine allgemeine Theorie der Lösungskonstanten zu geben, aber die Überlegungen darin sind in vielem sehr anfechtbar und formal.

Frühere Schlüsse von Danneel[3], wie, daß das Verhältnis der Lösungsdrucke zweier Metalle gleich ist dem Verhältnis seiner Ionenkonzentrationen beim Gleichgewicht der Ausfällung des einen durchs andere und daß alle Reaktionen, wobei zwei Metalle ums selbe Anion konkurrieren, zum gleichen, beide Metalle kennzeichnenden Gleichgewicht führen, leuchten unmittelbar ein.[4]

3. Chemische Anwendungen der Konzentrationsketten.

Bestimmung der Löslichkeit schwerlöslicher Salze durch Messung der E. M. K. und die Bestimmung der Ionenwertigkeit durch Messungen der E. M. K.

Wir betrachten das ohnehin für die Meßtechnik wichtige Beispiel der Kalomelelektrode. Die Vorgänge an ihr sind folgende. Tritt Strom ein, so bildet sich mehr Kalomel, tritt er aus, so scheidet sich Hg an der Elektrode ab und Kalomel verschwindet. Wegen der Schwerlöslichkeit des Kalomels bleibt die Konzentration des Merkuroions immer sehr klein und ändert sich auch bei beliebig gerichtetem Stromdurchgang nicht merklich. Man drückt dies nur anders aus, wenn man die Elektrode als unpolarisierbar (bei schwachem Strom) bezeichnet. Sie verhält sich, als wäre sie aus einem „negative Ionen aussendenden Metall Cl“ hergestellt.

Zuerst erhebt sich jetzt die Frage nach der Wertigkeit der Merkuroionen, mit anderen Worten die Frage, ob man $Hg^{\cdot}$-Ionen oder $Hg\text{-}Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen einzuführen hat. Durch rein chemische Versuche hat man dieser Frage nicht näher treten können, jedoch hat Ogg[5] durch Anwendung der Theorie von Nernst, im besonderen mit Hilfe der Abegg-Boseschen Formeln für die zweite Formulierung sicher entschieden. Der Potentialsprung an einer Hg-Merkuroion-Elektrode muß nach Nernst die Form haben:

$$\varphi = A - \frac{R\vartheta}{m e'} \cdot \ln C_k \quad ,$$

worin m wie immer die Wertigkeit und C die Konzentration bedeutet. Ogg baute sich Konzentrationsketten, worin er mittels des aus der Abegg-Boseschen Formel fließenden Kunstgriffs das Diffusionspotential ausschaltete:

$$Hg \,/\, Hg_2(NO_3)_2 \text{ konz.} \,/\, \underset{\text{konz. } HNO_3}{Hg_2(NO_3)_2 \text{ verd.}} \,/\, Hg \quad .$$

[1] Vgl. B. Neumann, Ztschr. f. phys. Chem. **14**. 229. 1894. — R. Abegg-St. Labenszinski, Ztschr. f. Elektrochem. **10**. 77. 1904.

[2] C. Fredenhagen, Ann. d. Phys. **4**. 285. 1905.

[3] H. Danneel, Ztschr. f. Elektrochem. Nr. 21. 1899.

[4] Über Lösung und Fällung von Metallen s. a. E. Brunner, Ztschr. f. phys. Chem. **51** 95. 1905. — T. Ericson-Aurén und W. Palmaer, Ztschr. f. phys. Chem. **56**. 689. 1906 (s. a. **39**. 1. 1901 und **45**. 182. 1903). — H. Pécheux, Compt. rend. **142**. 575. — G. Mc Phail Smith, Amer. Chem. Journ. **37**. 506.

[5] A. Ogg, Ztschr. f. phys. Chem. **27**. 285. 1898.

Die NO'_3-Ionen vernichten hier das Diffusionspotential ausreichend. Man erhält bei 18° mit BRIGGSschen Logarithmen:

$$E = \frac{0{,}058}{m} \cdot \log \frac{C_k}{C_k'} \quad .$$

Der log wird zu 1, wenn man immer das Konzentrationsverhältnis 1 : 10 nimmt. Sind die Merkuroionen also zweiwertig, so muß man stets 0,029 Volt finden. OGG maß in Lösungen, die an HNO_3 0,1 n. waren:

Hg | $^1/_{20}$ $Hg_2(NO_3)_2$ | $^1/_{200}$ $Hg_2(NO_3)_2$ | Hg	0,0273 Volt
	0,0275 „
Hg | $^1/_{200}$ $Hg_2(NO_3)_2$ | $^1/_{2000}$ $Hg_2(NO_3)_2$ | Hg	0,0289 „
	0,0290 „
Hg | $^1/_{2000}$ $Hg_2(NO_3)_2$ | $^1/_{20000}$ $Hg_2(NO_3)_2$ | Hg	0,0305 „
	0,0302 „

Der Strom ging immer zur konzentrierteren Lösung und diese Messung beweist, daß das Ion $Hg\text{-}Hg^{\cdot\cdot}$ vorliegt.

OGG hat auch HNO_3 zwischengeschaltet bei einer anderen Konzentrationskette:

$$\begin{array}{ll} Ag \,/\, AgNO_3\ c_1 \,/\, 0{,}1\ \text{n.}\ HNO_3 \,/\, 0{,}5 & Hg_2(NO_3)_2\ c_2 \,/\, Hg \quad . \\ \quad + 0{,}1\ \text{n.}\ HNO_3 & + 0{,}1\ \text{n.}\ HNO_3 \end{array}$$

Dafür muß man erhalten.

$$E = 0{,}058 \cdot \left(\log \frac{C_0}{\sqrt{c_1}} - \log \frac{C'_0}{\sqrt{c_2}}\right) \quad .$$

Bei Zweiwertigkeit der Merkuroionen muß daher immer bei Verminderung des Konzentrationsverhältnisses um eine Zehnerpotenz die E. M. K. steigen um.

$$0{,}058 \cdot \log \frac{10}{\sqrt{10}} = 0{,}029 \text{ Volt} \quad .$$

In der Tat fanden sich die folgenden, damit übereinstimmenden Zahlen:

				E gefunden (Volt)	E berechnet (Volt)
Ag	$^1/_5$ $AgNO_3$	$^1/_{10}$ $Hg_2(NO_3)_2$	Hg	−0,0057	—
Ag	$^1/_{10}$ $AgNO_3$	$^1/_{20}$ $Hg_2(NO_3)_2$	Hg	+0,0027	+0,0030
Ag	$^1/_{100}$ $AgNO_3$	$^1/_{200}$ $Hg_2(NO_3)_2$	Hg	+0,0320	+0,0320

Zwischen die Lösungen, die an HNO_3 0,1 n. waren, war stets dieselbe Lösung zwischengeschaltet.

Zuletzt gelang es OGG, auch auf rein chemischem Wege die Zweiwertigkeit der Merkuroionen zu bestätigen.

Übrigens zeigen Dampfdichtebestimmungen, daß man es wahrscheinlich beim Cu_2Cl_2 mit denselben Verhältnissen zu tun hat.

Bei dieser Gelegenheit sei auch der elektrometrischen Titration gedacht, deren Brauchbarkeit BEHREND[1]) ebenfalls beim $Hg_2(NO_3)_2$ erwiesen hat. Der Thermodynamik zufolge kann eine Konzentrationskette mit gleich konzentrierten und gleichartigen Lösungen und gleichen Elektroden nur den Potentialsprung Null haben. Sie muß ihn auch behalten, wenn anders die Dissoziationstheorie zutrifft, falls man auf die Elektroden nicht reagierende fremde Ionen hinzubringt. Schaltet man also eine 0,1 n. Merkuronitrat-Hg-Elektrode

[1]) R. BEHREND, Ztschr. f. phys. Chem. 11. 466. 1893.

gegen eine Kalomelelektrode und fügt der letzteren wachsende Mengen Merkuronitrat zu, so muß die E. M. K. der Kombination sinken, bis die Merkuroionen in beiden Teilen der Kette dieselbe Konzentration haben. So titrierte Behrend mittels Messung der E. M. K. eine 0,1 n. KCl-Lösung mit einer etwa 0,1 n. Merkuronitratlösung und fand dabei folgende Zahlen:

$Hg_2(NO_3)_2$ ccm	E	$Hg_2(NO_3)_2$ ccm	E
0,00	0,293	9,80	0,231
5,00	0,281	9,90	0,218
7,50	0,269	10,00	0,206
8,50	0,262	10,05	0,172
9,50	0,242	10,10	0,054

Man erkennt die Übereinstimmung mit den Forderungen der Nernstschen Theorie und die überaus vorteilhafte rasche Steigerung der Empfindlichkeit der Methode gerade dort, wo die anderen Methoden ungenau werden, in der Nähe des Umschlags. Das ist für die analytische Chemie sehr vorteilhaft und läßt sich sicher noch weit mehr ausnützen, als bisher geschehen.[1])

Auf derselben Grundlage läßt sich, wie durch Goodwin[2]) bei AgCl, AgBr, AgJ geschehen, die Löslichkeit sehr schwerlöslicher Salze scharf bestimmen. Man findet für eine Konzentrationskette:

$$\mathrm{Ag} \,/\, \underset{c_1}{\mathrm{AgCl\ in\ KCl}} \,/\, \underset{c_2}{\mathrm{AgNO_3}} \,/\, \mathrm{Ag}$$

die Gleichung.

$$E = \frac{R\vartheta}{e'} \cdot ln \frac{c_2}{c_1} \quad .$$

Ist die Konzentration der $Ag^{\cdot}$-Ionen in reiner AgCl-Lösung in Wasser c_0, so ergibt das früher schon benützte thermodynamische Massenwirkungsgesetz den Ausdruck:

$$c_0^2 = \text{const.},$$

denn die Löslichkeit des unzerfallenen Salzes ist bei gegebener Temperatur konstant. Diese Konstante muß zugleich gleich sein:

$$c_1 \cdot c_{Cl} = \text{const.}$$

Daher wird:

$$E = \frac{R\vartheta}{e'} \cdot ln \frac{c_2 \cdot c_{Cl}}{c_0^2} \quad .$$

Haben die KCl- und die $AgNO_3$-Lösung dieselbe Konzentration und darf man beide als gleich stark dissoziiert voraussetzen, so erhält man für 18°:

$$E = 0{,}0577 \cdot \log \frac{c_{Cl}^2}{c_0^2} \quad .$$

Man darf in den verdünnten Lösungen der drei Silberhalogenide wohl vollkommene Dissoziation voraussetzen und findet so:

---

[1]) R. C. Wells, Journ. Phys. Chem. **10**. 79. Siehe W. Böttger über diesen Gegenstand, Ztschr. f. phys. Chem. **24**. 253. 1897. Ferner P. Dutoit und S. v. Weisse, Journ. de chim. phys. **9**. 578. 608. 630. 1911.

[2]) H. B. Goodwin, Ztschr. f. phys. Chem. **13**. 641. 1894.

	Goodwin	Leitfähigkeit Kohlrausch und Rose	Kohlrausch und Dolezalek
AgCl	$1{,}25 \cdot 10^{-5}$	$1{,}44 \cdot 10^{-5}$	—
AgBr	$6{,}66 \cdot 10^{-7}$	—	$5{,}70 \cdot 10^{-7}$
AgJ	$0{,}97 \cdot 10^{-8}$	—	$1{,}50 \cdot 10^{-8}$

Immerhin war es wünschenswert, noch von den KCl-Konzentrationen unabhängig die Zahlen zu prüfen. Dies geschah durch Konzentrationsketten, in denen AgBr in KCl gegenüber AgCl in derselben KCl-Lösung gemessen wurden. So fand sich:

	AgBr/AgCl E		AgJ/AgBr E	
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
$c_{cl} = 0{,}1$	0,151	0,149	0,216	0,217
$c_{cl} = 0{,}05$	0,151	0,148	0,216	0,218

Die Methode hat seither viel Anwendung gefunden.

Goodwin hat auch die Kette:

Ag / KNO_3-Lösung gesätt. mit $AgBrO_3$ / $KBrO_3$ gesätt. mit $AgBrO_3$ / Ag

untersucht. Die $Ag^{\cdot}$-Konzentration in der KNO_3-Lösung ist wegen der völligen Fremdionigkeit gleich der in reinem Wasser setzbar (ganz genau etwas größer). Die in der Bromatlösung läßt sich, wie im vorigen Beispiel aus der Löslichkeit in reinem Wasser und der BrO_3''-Konzentration berechnen, Es ergab sich:

Konzentration des $KBrO_3$	E berechnet	gefunden
0,1 n.	0,0612	0,0620
0,05 n.	0,0454	0,0471

Wir benützen diese Erfahrungen, um die E. M. K. der Kalomelelektrode zu berechnen. Sie muß die Form haben:

$$E = \frac{R\vartheta}{2e'} \cdot ln \frac{K}{c_{Hg_2}}$$

und das Massenwirkungsgesetz liefert ganz wie bei den Silberhalogeniden die Beziehung der Löslichkeit des Hg_2Cl_2 in Wasser und KCl-Lösung:

$$(c_{Hg_2})_0 \cdot (c_{Cl})_0^2 = c_{Hg_2} \cdot c_{Cl}^2 \; .$$

Für $(c_{Cl})_0$ ist die doppelte $(c_{Hg_2})_0$-Konzentration zu setzen und für (c_{Cl}) tritt wieder die KCl-Konzentration ein. Dann ist:

$$c_{Hg_2} = \frac{4\,(c_{Hg_2})_0^3}{c_{Cl}^2} \; .$$

Behrend hat[1]) die Konzentration $(c_{Hg_2})_0 = 2{,}24 \cdot 10^{-6}$ bestimmt. Man kann somit durch Vereinigung der Gleichungen erhalten:

[1]) R. Behrend, Ztschr. f. phys. Chem. **11**. 466. 1893; **35**. 305. 1900.

$$E = E_0 - \frac{R\vartheta}{2e'} \cdot ln\, c_{Hg_2} \quad ,$$

worin E_0 nach Wilsmore (l. c.) für normale Lösung den Wert hat $-1{,}027$, und wenn die KCl-Lösung 0,1 n. ist, so folgt:

$$E = -1{,}027 + 0{,}472 - 0{,}058 = -0{,}613.$$

L. Sauer (l. c.) fand: $-0{,}612$.

Die Übereinstimmung ist vorzüglich.[1])

4. Theorie der E.M.K. bei Legierungen und Amalgamen. (Gemischte Elektroden.)

Nernst[2]) hat 1897 hierher gehörige Beziehungen abgeleitet. Dann behandelten Lorenz und Reinders[3]) und Reinders[4]) die Frage der gemischten Elektroden. Zur Einteilung und zur Entscheidung über die Zahl der möglichen Freiheiten bedient man sich hier des Gibbsschen Phasengesetzes in der Form: Phasen + Freiheiten = Bestandteile + 2. Als Zahl der Bestandteile zählt die Mindestzahl derjenigen Stoffe, die zum analytisch richtigen Aufbau des Systems erforderlich sind.

a) Vollkommene Unmischbarkeit.

Im einfachsten Fall besteht eine Elektrode aus zwei ungemischten Metallen. Dabei und im folgenden soll der Elektrolyt stets homogen sein und nur eine Phase bilden. Man hat dann, wenn er gelöst ist, als Bestandteile die beiden Metalle und das Lösungsmittel zu zählen und hat drei Phasen, folglich können die Metalle mit der Lösung bei gewähltem Druck und gewählter Temperatur nur bei einer einzigen bestimmten Kationenkonzentration der Lösung koexistieren.

Und nur für diesen Fall geben die Nernstschen Formeln ohne weiteres die E.M.K. an. Man erhält für die E.M.K. am Metall 1

$$E_1 = \frac{R\vartheta}{m_1 e'} \cdot ln \frac{C_1}{c_1}$$

und für das zweite Metall einen ebensolchen Ausdruck mit den Indizes 2. Darin sind die C die Sättigungskonzentrationen. Nimmt man jetzt die Wertigkeit der beiden Metalle als gleich an und hält man die Gesamtkationenkonzentration konstant, während man die Kationen in Lösung 1 langsam durch die Kationen des Metalls 2 ersetzt und die Kationen in Lösung 2 langsam durch die des

---

[1]) S. a. W. K. Lewis, Ztschr. f. phys. Chem. **63.** 171. 1908. — H. G. Denham, Ztschr. f. anorg. Chem. **57.** 361. 1908.

[2]) W. Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. **22.** 540.

[3]) R. Lorenz und Reinders, Ztschr. f. anorg. Chem. **25.** 126. 1900 (Geschmolzene Salze als Elektrolyte).

[4]) W. Reinders, Ztschr. f. phys. Chem. **54.** 609. 1906. — Th. W. Richards und J. Hunt Wilson, Ztschr. f. phys. Chem. **72.** 129. — Th. W. Richards und R. N. Garrod-Thomas, ebenda 165. 1910. — O. Sackur, Beitr. z. Kenntnis d. Metalllegierungen. Breslau. Habil. Schrift. 1905; Ber. **38.** 2186. 1905; Mitt. aus d. Gesundheitsamt, Sackur, Manz und Siemens, **22.** 261; s. a. Jahrb. f. Elektrochem. **11.** 128. 358. 1904. — A. Zuccheni, Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 726. 1906 (Amalgampotentiale für Tl). — Th. W. Richards und G. S. Forbes, Ztschr. f. phys. Chem. **58.** 683. 1907. — Mc. Phail-Smith (Verdünnte Alkali- und Erdalkalimetallamalgame), Ztschr. f. anorg. Chem. **58.** 381. 1908. — G. A. Hulett und R. Lury, Journ. Amer. Chem. Soc. **30.** 1805. 1909. — N. A. Puschin und P. N. Laschtschenko, Ztschr. f. anorg. Chem. **62.** 34; Journ. d. Russ. Phys. Chem. Ges. **41.** 23. 1909. — Th. W. Richards und G. S. Forbes, Ztschr. f. phys. Chem. **58.** 683. 1907. — W. Reinders, Ztschr. f. phys. Chem. **42.** 225. 1902. S. a. F. Haber, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 541. 1902. — N. A. Puschin, Ztschr. f. anorg. Chem. **56.** 1. 1908; Journ. d. Russ. Phys. Chem. Ges. **39.** 13. 353. 528. 869.

Metalls 1, so werden beide E.M.K. steigen und es wird sich im Verlauf dieser Änderungen ein Punkt angeben lassen, worin die beiden E.M.K. gleich werden. Er ist offenbar dann erreicht, wenn die Konzentrationen der betreffenden Kationen sich verhalten wie die zugehörigen Sättigungskonzentrationen C, also

$$C_1 : C_2 = c_1 : c_2 .$$

Sind die Wertigkeiten verschieden, so bekommt man, wie leicht einzusehen, allgemein

$$C_1^{n_1} : C_2^{n_2} = c_1^{n_1} : c_2^{n_2} .$$

Da die meisten C, also im Sinne Nernsts die Lösungsdrucke, weit auseinander zu liegen pflegen, so werden die meisten Metallgemenge praktisch sich so verhalten, als beständen sie nur aus dem einen Metall mit größerem Lösungsdruck. In der Tat fand Herschkowitsch für ein Cd-Bi-Gemenge in normaler $CdSO_4$-Lösung dieselbe E.M.K. wie für reines Cd.

Mol-Proz. d. Elektrode an Cd	E.M.K. zwischen der gemischten und der reinen Cd-Elektrode (Millivolt)		
81,2	−0,02	0,00	0,20
64,45	−0,02	−0,20	0,60
38,2	−0,02	0,00	0,40
17,1	0,40	−0,40	0,40
9,5	0,20	−0,60	0,20
4,45	0,00	−0,40	0,80
1,12	1,00	0,80	0,60

2. Vollkommene Mischbarkeit.

Sind die beiden Metalle ineinander vollkommen gelöst, so hat man eine Phase weniger, mithin eine Freiheit mehr. Hat das Metall 1 die Konzentration $1-x$, das andere die Konzentration x, so erhält man allgemein:

$$E = \frac{R\vartheta}{n_1 e'} \cdot ln \frac{K_1(1-x)}{c_1} = \frac{R\vartheta}{n_2 e'} \cdot ln \frac{K_2 x}{c_2} .$$

Darin sind die n die Wertigkeiten, die c die Kationenkonzentrationen und die K die Sättigungskonzentrationen. Man erhält die Gleichung mittels der thermodynamischen Potentiale, wenn man bedenkt, daß

$$E = \frac{m_1 - \overset{+}{m}_1}{n_1 e'} = \frac{m_2 - \overset{+}{m}_2}{n_2 e'}$$

sein muß, wo sich die m jeweils auf das ungeladene Metall, die $\overset{+}{m}$ jeweils auf die Ionen beziehen. Nun ist jedenfalls

$$\overset{+}{m}_1 = \overset{+}{m}_1{}' + R\vartheta \cdot ln\, c_1 \quad \text{und} \quad \overset{+}{m}_2 = \overset{+}{m}_2{}' + R\vartheta \cdot ln\, c_2$$

und

$$m_1 = m_1' + R\vartheta \cdot ln(1-x) \quad \text{und} \quad m_2 = m_2' + R\vartheta \cdot ln\, x .$$

Durch

$$m_1' - \overset{+}{m}_1{}' = R\vartheta \cdot ln\, K_1 \quad \text{und} \quad \overset{+}{m}_2{}' - m_2' = R\vartheta \cdot ln\, K_2$$

kommt man ohne weiteres zu der oben gegebenen Gleichung. Sie liefert für gleichwertige Metalle:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \left(\frac{1-x}{x}\right) \quad .$$

Ist die Summe der beiden Konzentrationen c, so erhält man:

$$E = \frac{R\vartheta}{n e'} \cdot ln \frac{K_1 (1-x) + K_2 x}{c} \quad .$$

Nach der Phasenregel kann man bei gegebener Temperatur nur noch zwei Konzentrationen willkürlich wählen, und deshalb gibt es bei fest gewählter Gesamtkonzentration c und gewähltem Mischungsverhältnis der festen Metalle nur eine einzige Konzentration c_1 bzw. c_2, bei der die Metalle und die Lösung koexistieren können.

van Laar hat diesen Fall am Zinnamalgam behandelt und überhaupt eine Bearbeitung der gemischten Elektroden gegeben.[1]) Im folgenden ist zum Teil der Inhalt dieser Arbeit wiedergegeben.

Steht ein Zinnamalgam z. B. noch nicht mit der umgebenden Lösung im Gleichgewicht, so werden die im Überschuß befindlichen Ionen sich so lange gegen die Ionen des anderen Metalls austauschen, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Dabei wird sich im vorliegenden Fall die Gesamtkonzentration der Kationen nicht ändern, weil die Wertigkeiten beide gleich 2 sind. Wiederum ist wegen der oft großen Abstände der „elektrolytischen Lösungsdrucke", deren Bedeutung van Laar nicht annimmt (formal ändert das an den vorliegenden Formeln nichts Wesentliches), sehr häufig nur das eine Glied in der Summe unter dem ln maßgebend. Die Tabelle von Wilsmore zeigt, daß das Verhältnis der beiden Sättigungskonzentrationen rund 10^{33} wird und damit scheidet das Glied $K_2 x$ praktisch fast im ganzen Gebiet aus. Die Konzentration der Hg-Ionen bleibt also fast bei allen x ungeheuer klein, und so kommt es, daß auch ein nur sehr wenig mit Sn verunreinigtes Hg sich praktisch wie Sn in elektromotorischer Hinsicht verhält. Bloß wenn x beinahe gleich 1 wird, dann steigt c_2 sehr steil von 0 auf c an. Bei Cd-Amalgam wird das Verhältnis der K noch weit größer, rund 10^{40}, so daß hier die Überlegungen a fortiori gelten, und noch mehr bei Zn, wo man 10^{53} erhält. Hierin haben wir die Erklärung zu sehen für die elektromotorische Benutzbarkeit amalgamierten Zinks an Stelle von reinem Zink. Beide wirken praktisch vollkommen gleich. Da also die Metalle mit dem größeren K ihren Charakter der Mischung aufprägen, so kann man sehr scharf die Reinheit eines Metalls hinsichtlich weniger edler Metalle feststellen durch Messung seiner E.M.K. gegen die reine Lösung eines seiner Salze.

Diese Überlegungen gelten nur bei vollkommener Mischbarkeit der betrachteten Metalle und vollkommenem Fehlen von Verbindungen. Zwischen Sn und Hg dürfen wir oberhalb des Schmelzpunkts des Sn (232°) diese Bedingungen einmal als erfüllt ansehen und wollen ferner annehmen, daß man die Wilsmoreschen K-Werte unverändert auch für diese Temperatur einsetzen dürfe. Das ist nun natürlich nur sehr roh richtig, aber es ändert am Gesamtbild das Wesentliche nicht. Berechnet man nun die E.M.K., so bekommt man Werte, die gegen den Prozentgehalt an Hg aufgetragen, eine ganz schwach fallende, beinahe gerade Linie ergeben von $x = 0$ bis $x = 0,999$. Dann erst erfolgt eine sehr starke Krümmung und der Rest der Werte steigt fast senkrecht ab zu dem Wert, der reinem Hg entspricht.

[1]) J. van Laar, Versl. k. Akad. v. W. Amsterdam. **11.** II. 558. 1903; Arch. Neerl. (2) **8. 296. 1903.**

Sind die Wertigkeiten verschieden, so werden die Ausdrücke verwickelter und bei der Einstellung des Gleichgewichts wird sich auch im Fall vollkommener Dissoziation die Gesamtkonzentration der Ionen ändern. Ist nämlich die Dissoziation der Metallsalze ungleich und unvollständig, so wird auch bei gleicher Wertigkeit im allgemeinen eine Veränderung von c mit der Einstellung des Gleichgewichts verbunden sein, und dasselbe gilt, wenn die Lösung bezüglich eines Salzes übersättigt wird und dieses ausfällt.

Die Voraussetzung, daß die K von x nicht mehr abhängen, ist nicht streng richtig. Aber man kann bei sehr kleinem x die Mischung als verdünnte Lösung ansehen. Ganz genau genommen, hängen die K auch noch von den c ab, jedoch kann man diesen Einfluß wohl immer vernachlässigen. Nicht so den von x. Anwendung einer anderen Zustandsgleichung führt hier weiter und wenn man die von VAN DER WAALS benützt, so wird angenähert:

$$m_1' = M_1' + \frac{a_1 x^2}{(1 + r x)^2} \;;\quad m_2' = M_2' + \frac{a_2 (1 - x)^2}{(1 + r x)^2} \;.$$

Darin sind die M reine Temperaturfunktionen und die anderen Größen sind bestimmt durch die Gleichungen:

$$a_1 = \frac{(b_2 \sqrt{a_1} - b_1 \sqrt{a_2})^2}{b_1^3}$$

$$a_2 = \frac{(b_2 \sqrt{a_1} - b_1 \sqrt{a_2})^2}{b_2 b_1^2} \;;\quad r = \frac{b_2 - b_1}{b_1} \;.$$

Die Summanden, die so zu den M hinzukommen, haben eine sehr einfache physikalische Bedeutung. Es sind die molaren, differentiellen Mischungswärmen bei Zusatz des ersten bzw. zweiten Metalls. Daher verschwinden diese Korrektionsglieder dann, wenn die Mischung ohne Volumenänderung und ohne Wärmetönung erfolgt; die Dampfdruckkurven sind dann gerade Linien, die kritischen Drucke der Metalle gleich. Man kann, wie VAN LAAR[1]) im einzelnen rechnerisch nachweist, die Möglichkeit eines Maximums der Kurve der E.M.K. von hier aus ableiten (E.M.K. gegen den Prozentgehalt am einen Metall aufgetragen) und die Unmöglichkeit eines Minimums. Man hat also hier, wo die Abhängigkeit der K von x berücksichtigt wird, genauer einzusetzen:

$$K_1 = K_1' e^{\beta_1 x^2} \quad \text{und ebenso:} \quad K_2 = K_2' e^{\beta_2 (1 - x)^2} \,,$$

worin

$$\beta_1 = \frac{a_1}{R \vartheta (1 + r x)^2} \quad \text{und analog } \beta_2 \;.$$

3. Unvollkommene Mischbarkeit.

Kühlt man Zinnamalgam auf gewöhnliche Temperatur ab, so entmischt es sich teilweise, indem Zinn sich abscheidet. Die letzten Formeln geben über die Veränderung der E.M.K.-Kurven dabei Auskunft. Der Fall ist wichtig, weil die im Normalelement benützten Cd-Amalgame sich gleichfalls so verhalten können. Man kann zur Untersuchung so verfahren, daß man für die betrachtete Temperatur (z. B. 25°) die Kurven der E.M.K. gegen die Prozentgehalte an einem Metall aufträgt für das flüssige und für das feste Gemisch. Beide Kurven werden (immer bei Abwesenheit chemischer Verbindungen) ähnlich verlaufen und insbesondere beim Übergang aus dem thermodynamisch stabilen in den metastabilen

[1]) VAN LAAR, l. c.

Zustand keinerlei Besonderheit erkennen lassen. Schmelzpunktbestimmungen werden die Grenze dieser Gebiete festlegen; man kann nun folgenden Vorgang durchgeführt sich denken. Von der einen reinen Komponente ausgehend, stellt man an der anderen immer reichere Gemische her, mißt jeweils ihre E.M.K. und trägt sie gegen den Prozentgehalt auf. Dann wird man nach stetig sich ändernden Werten für die E.M.K. schließlich zu einem Punkt kommen, wo der Zusatz sich nicht mehr löst und wo man durch weiteren Zusatz mithin nur die Menge der einen neuen Metallphase vergrößert. Die Konzentrationen bleiben von diesem Punkt an dieselben und mithin bleibt auch die E.M.K. konstant. Es schließt sich also an ein im allgemeinen stetig gekrümmtes Kurvenstück mit einem scharfen Knick ein horizontales Stück an, das so lang ist wie die Mischbarkeitslücke in der Reihe der Gemische, die man herzustellen versucht. Da die E.M.K. im ganzen Stück dieselbe ist, so müssen auch die beiden durch die Enden des Stücks gekennzeichneten Mischungen untereinander und mit derselben Lösung im Gleichgewicht stehen können.

Fügt man zum Zinn Quecksilber hinzu, so kann man den Anteil des letzteren durch x bezeichnen und findet nach Messung von van Heteren[1]) von $x = 0{,}01$ bis $x = 0{,}988$ Koexistenz festen und flüssigen Amalgams. Unterhalb $x = 0{,}01$ hat man nur das feste, oberhalb $x = 0{,}988$ nur das flüssige Amalgam. Rechnet man mit konstanten K, so ergibt sich für 25° 0,13 Millivolt, während man Werte zwischen 0,10 und 0,78 Millivolt erhalten hat. van Heteren hat die Schmelzkurve von Zinnamalgam untersucht und die E.M.K. in Pyridinlösungen gemessen zwischen $x = 0{,}988$ und $x = 1$. Um sie mit den berechneten zu vergleichen, bedienen wir uns der Formel, die abgeleitet wurde unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der K von x.

Man erhält für 18°

$$E = 0{,}0289 \cdot \log K_1'(1 - x)\, e^{\beta_1 x^2} \quad (\text{bis } x = 1 - 10^{-30} \text{ gültig}) .$$

Nennt man den Wert von E für $x = 0{,}988$ E_0 und setzt man $\beta_1' = a_1/R\vartheta$, so wird:

$$E_0 = 0{,}0289 \cdot \log \left(K_1'\, 0{,}012 \quad \cdot e^{\beta_1' \frac{x_0^2}{(1 + r x_0)^2}}\right) ,$$

$$E = 0{,}0289 \cdot \log \left(K_1'(1 - x) \cdot e^{\beta_1' \frac{x^2}{(1 + r x)^2}}\right) .$$

Subtrahiert man beide Werte, so fällt c, das gleich 1 gesetzt war, heraus und man kann in einer Lösung beliebiger Konzentration mit der Erfahrung vergleichen. van Heteren fand für 25° $\beta_1' = 0{,}194$ und $r = -0{,}74$. Da $x_0 = 0{,}988$ ist, so wird schließlich:

$$E_0 - E = [-55{,}5 - 28{,}9 \cdot \log (1 - x)] + \left(32{,}8 - 2{,}43 \cdot \frac{x^2}{(1 - 0{,}74 \cdot x)^2}\right) .$$

Dieser Wert ist nur noch von 18° auf 25° umzurechnen durch Multiplikation mit 298/291. van Laar berechnet folgende Tabelle (Millivolt):

$1 - x$	1. Glied	2. Glied	$(E_0 - E)_{18}$	$(E_0 - E)_{25}$	beob. 25°	Differenz
0,01	2,3	−0,5	1,8	1,8	2,3	−0,5
0,00528	10,3	−1,7	8,6	8,8	8,2	+0,6
0,005	11,0	−1,8	9,2	9,4	8,8	+0,6
0,00099	31,3	−2,8	28,5	29,2	27,5	+1,7
0,0009	32,5	−2,9	29,6	30,3	28,2	+2,1
0,000156	54,0	−3,1	50,9	52,1	51,7	+0,4
0,000104	59,6	−3,1	56,5	57,8	57,6	+0,2

[1]) van Heteren, Inaug.-Diss. 1902; Versl. K. Akad. v. W. Amsterdam. XI. 420. 1902; I. 478. 1903. — van Laar, ebenda II. 576; VI. 25.

Die Übereinstimmung ist also sehr gut.

JAEGER[1]) hat die Cadmiumamalgame untersucht, die wegen des WESTON-Elements so große Wichtigkeit besitzen. Bei 25° stieg die E.M.K. zwischen einer Cadmiumsulfatlösung und dem Amalgam schnell mit steigendem Cd-Gehalt. Schließlich aber schied sich aus dem flüssigen Amalgam mit 9,5°/₀ Cadmium ein festes Amalgam von 23,5°/₀ Cadmiumgehalt ab. Somit sind alle zwischen diesen Prozentgehalten liegenden Amalgame als Mischungen der genannten beiden Phasen auffaßbar und deshalb müssen alle diese Mischungen gegen $CdSO_4$-Lösung dieselbe E.M.K. zeigen, wie das JAEGER auch gefunden hat. Mit diesen Erscheinungen hängen auch die Unregelmäßigkeiten früherer Typen des Cd-Elements zusammen, die von JAEGER und WESTON beobachtet worden waren. BIJL[2]) hat die Schmelzkurven der Cd-Amalgame untersucht, wobei sich herausstellte, daß das früher verwendete Amalgam mit 22,9 Atomprozenten Cd unterhalb 20° ganz zu Mischkristallen (Hg-Typus) erstarrt und daß dabei das Gleichgewicht nur langsam erreicht wird. BIJL hat das Gebiet bis herauf zu 321° und bis zum Schmelzpunkt des Quecksilbers herab untersucht.

Bei fast völliger Unmischbarkeit dehnt sich das horizontale Stück der Kurve für E fast über die ganze Mischungsachse hin aus. Wiederum wird das Metall, mit dem größeren K weit überwiegend die E.M.K. bestimmen. Da die beiden festen Phasen an den Endpunkten der Geraden miteinander koexistieren können, so findet man mit VAN LAAR[3]), falls die Mischbarkeitsgrenze bei x_1 und x_2 liegt:

$$\frac{a_1 x_1^2}{(1 + r x_1)^2} + R\vartheta \cdot ln(1 - x_1) = \frac{a_1 x_2^2}{(1 + r x_2)^2} + R\vartheta \cdot ln(1 - x_2)$$

und

$$\frac{a_2 (1 - x_1)^2}{(1 + r x_1)^2} + R\vartheta \cdot ln\, x_1 = \frac{a_2 (1 - x_2)^2}{(1 + r x_2)^2} + R\vartheta \cdot ln\, x_2\ ;$$

die C fallen weg.

Da x_1 nahe bei 0 und x_2 nahe bei 1 liegen soll, so bekommt man genähert, wenn wieder:

$$a_2 = a_1 \cdot \frac{b_1}{b_2} = \frac{a_1}{1 + r}$$

und wieder

$$\beta_1' = \frac{a_1}{R\vartheta}\ ,$$

$$x_1 = e^{-\beta_1'(1+r)^{-1}} \quad \text{und} \quad 1 - x_2 = e^{-\beta_1'(1+r)^{-1}}\ .$$

Das ist nur dann möglich, wenn β_1' groß ist, d. h. die Mischungswärme ist hier groß. Man erhält daher schließlich für die koexistierenden festen Phasen:

$$E_{18^0;\, e = 1} = 0.0577 . \log (K'_1 + K'_2)$$

also für sehr verschiedene K' praktisch den Ausdruck für das eine reine Metall. Diese Verhältnisse hat HERSCHKOWITSCH[4]) gefunden bei Cd–Sn, Cd–Pb, Cd–Bi, gemessen gegen Cd in n. $CdSO_4$ und bei Zn–Sn, Zn–Bi, gemessen gegen Zn in n. $ZnSO_4$, endlich bei Cu–Ag, gemessen gegen Cu in n. $CuSO_4$. SHEPHERD[5]) maß Pb–Bi-Elektroden in gesättigter $PbCl_2$-Lösung gegen Pb. Er fand die folgenden Werte:

---

[1]) W. JAEGER, Wied. Ann. **65**. 106. 1898.

[2]) H. C. BIJL, Ztschr. f. phys. Chem. **41**. 641. 1902.

[3]) J. VAN LAAR, K. A. v. W. Amsterdam. 21. VII. 169. 1903; Arch. Teyler (2) **8**. 5. Teil 1. 1904.

[4]) M. HERSCHKOWITSCH, Ztschr. f. phys. Chem. **27**. 123. 1898.

[5]) E. S. SHEPHERD, Journ. phys. Chem. **7**. 15. 1903.

Bi-Gehalt d. Elektrode %	E.M.K. Millivolt	Bi-Gehalt d. Elektrode %	E.M.K. Millivolt	Bi-Gehalt d. Elektrode %	E.M.K. Millivolt	Bi-Gehalt d. Elektrode %	E.M.K. Millivolt
2	1,12	30	2,50	80	2,57	98	4,50
5	1,35	50	2,50	90	2,57	100	323,10
10	2,57	70	2,61	95	3,50		

Bis 10% Bi ist die Elektrode offenbar einphasig. Zweiphasig wahrscheinlich aus den Mischungen 1:9 und 9:1 zusammengesetzt von 10—90%. Dann löst sich offenbar die Bi-reiche Legierung im Bi auf und man hat wieder nur eine Phase. An Bleinatriden und Natriumamalgamen hat M. Sack[1]) in einer schönen Arbeit ähnliches gefunden. Die Bedeutung derartiger Messungen für die Metallographie liegt auf der Hand. Auch für elektroanalytische Trennungen sind sie natürlich wichtig.

4. Die Metalle der Elektrode bilden z. T. chemische Verbindungen.

Dieser Fall ist für die Metallographie abermals sehr wichtig und für die Chemie der Metalle überhaupt. Hat man zwei Metalle und vereinigen sie sich zu einer reinen Verbindung, so hat man mit dem Lösungsmittel zusammen zwei Bestandteile und zwei Phasen, also bei nur gegebener Temperatur noch eine Freiheit, über die man z. B. durch die Wahl der Ionenkonzentration verfügen kann. Wenn aber, und das wird der allgemeine Fall sein und der einzig zu verwirklichende, ein wenn auch spurenweiser Überschuß des einen Metalls vorliegt, dann hat man drei Bestandteile und mithin cet. par. eine Freiheit mehr. Beachtet man, daß der Druck immer gegeben ist, so wird klar, daß man nur eine einzige Lösung mit der reinen Verbindung bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck koexistieren lassen kann. Hat man endlich drei Phasen, das Gemisch der Zerfallsprodukte der Verbindung und eventuell der Verbindung selbst und daneben die reine Verbindung, endlich die Lösung mit den Elektrolyten, so hat man drei Bestandteile und drei Phasen, also zwei Freiheiten, worüber man etwa mittels Temperatur und Zusammensetzung des metallischen Gemisches verfügen kann. Mit anderen Worten: es bleibt dann keine Freiheit mehr übrig.

Schon Jahn hat in seinem Grundriß der Elektrochemie diesen Fall behandelt und hier grundsätzlich die richtigen Ansätze gegeben. Doch ist hinsichtlich der Zahl der Freiheiten bei reiner Legierung und geschmolzenem Elektrolyt der Irrtum untergelaufen, daß bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur noch eine Freiheit übrig sei. Bedenkt man, daß neben der reinen Verbindung noch das Anion zum Aufbau des Ganzen im analytischen Sinn nötig ist, so bemerkt man, daß das Gebilde in der Tat keine Freiheit mehr hat. Darauf hat van Laar hingewiesen, dem man eine allgemeinere Behandlung des Falles verdankt. Er geht aus von der durch Herschkowitschs Messungen nachgewiesenen Verbindung Zn_2Cu. Dafür erhält man nach dem Massenwirkungsgesetz, falls die Metallphase eine einheitliche feste Lösung ist:

$$\frac{c_1^2 c_2}{c_{12}} = K$$

und K wird noch von den Konzentrationen abhängen, weil nicht alle drei Konzentrationen als solche verdünnter Systeme angesehen werden können. Dasselbe gilt von den Konzentrationen in der Elektrolytlösung:

[1]) M. Sack, Ztschr. f. anorg. Chem. 34. 286. 1903

$$\frac{\overset{+}{c}{}_1^2 \, \overset{+}{c}_2}{\overset{+}{c}_{12}} = \overset{+}{K} \quad .$$

Man muß also auch zusammengesetzte Ionen annehmen. Diese Annahme ist nach JAHN nur eine Fiktion und soll zulässig sein, weil man sich doch so nahe am Gleichgewicht befindet, daß der Übergang von den zusammengesetzten zu den einfachen daraus entstehenden Ionen keine merkliche Arbeit bedinge, daher die Potentialdifferenz nicht beeinflusse. Man wird dem kaum zustimmen können, denn die Forderung möglicher Zwischenzustände als wirklicher hat die Thermodynamik längst eingeführt und die neuere chemische Kinetik hat diesem Grundsatz mindestens bei Gasen den bemerkenswerten Schluß entnommen, daß es in idealen Gasen nur Reaktionen zu je einem oder je zwei Molekülen gibt. Daß aber alle scheinbar verwickelteren in Wirklichkeit nur Bruttobefunde sind, durch Übereinanderlagerung der einfachen hervorgebracht. Mit anderen Worten: es gibt in Gasen nur Isomerisationen, binären Umtausch (doppelte Umsetzung) und binäre Zerfälle und binäre Vereinigungen. Das heißt chemisch wirksame Zusammenstöße zu mehr als zwei Molekülen sind praktisch unmeßbar selten. Es wäre nicht wunderbar, wenn dieses Gesetz[1]) allgemeiner gelten würde, u. a. für verdünnte Lösungen. Es führt sofort dazu, die Existenz einer ganzen sehr großen Reihe neuer und offenbar instabiler Zwischenverbindungen zu fordern, und hat auch zur Entdeckung der allgemeinen Gesetze der Reaktionsgeschwindigkeit in Gasen und zur Berechnung der Moleküldurchmesser aus ihnen und den Gleichgewichtskonstanten geführt.[2]) Man darf also heute die Existenz zusammengesetzter Kationen, wie etwa Zn_2Cu, um so mehr als eine wahrscheinliche Tatsache ansehen, als das Ion $Hg^{\cdot\cdot}_2$ bereits nachgewiesen ist. Zweifellos ist die Theorie der Schnelligkeit der Ionenreaktionen allgemein der Reaktionen in Lösungen, also in flüssigen Systemen und festen Lösungen auf derselben Grundlage und ohne grundsätzliche Neuannahmen zu errichten, worauf schon heute die Theorie der Gasreaktionsgeschwindigkeiten ruht.

Es muß nun auch Gleichgewicht einzeln bestehen zwischen den Ionen des Zn und dem Metall und den Ionen des Cu und dem Metall. Deshalb erhält man ganz analog unseren früheren Ableitungen:

$$E = \frac{R\vartheta}{2e'} \cdot \ln K_1 \cdot \frac{c_1}{\overset{+}{c}_1} = \frac{R\vartheta}{2e'} \cdot \ln K_2 \cdot \frac{c_2}{\overset{+}{c}_2} = \frac{R\vartheta}{6e'} \cdot \ln K_{1,2} \cdot \frac{c_{1,2}}{\overset{+}{c}_{1,2}} \quad .$$

Enthält das Metall brutto $1-x$ Mol Zink und x Mol Kupfer, sind ferner y Mol Zn_2Cu darin, so sind die drei Konzentrationen:

$$c_1 = \frac{1-x-2y}{1-2y}\,; \quad c_2 = \frac{x-y}{1-2y}\,; \quad c_{1,2} = \frac{y}{1-2y} \quad .$$

Nehmen wir jetzt zur weiteren Vereinfachung die Lösung der Elektrolyte verdünnt und die Kationenkonzentration zu c an, so wird diese auf jeden Fall konstant bleiben, weil die Wertigkeit der beiden Zerfallsionen Cu und Zn dieselbe ist und die Dissoziation vollständig ist. Dann hat man brutto:

$$\overset{+}{c}_1 = c - x' - 2y'; \quad \overset{+}{c}_2 = x' - y'; \quad \overset{+}{c}_{1,2} = y' \quad .$$

[1]) M. TRAUTZ (Stoßdauersatz), Verh. d. Heidelb. Akad. d. Wiss., Abt. A, Math.-nat. Kl. 1915. Abh. 2.

[2]) M. TRAUTZ, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 1916. Verh. d. Heid. Akad. d. Wiss. Art. A. Math. Nat. Kl. 3. Abt. 1917.

Von den drei Konzentrationen, in der metallischen wie in der nichtmetallischen Lösung, sind also nur je zwei variabel. Die vier Variabelen E, y, x', y' bestimmen also eindeutig unsere vier unabhängigen ersten Gleichungen. Es ist leicht zu sehen, daß die fünfte Ausgangsgleichung aus den ersten vier durch bloße Rechnung folgt.

Die wirklichen Fälle sind nun ein wenig einfacher, wenigstens beinahe immer. Denn die zusammengesetzten Ionen haben meist eine Konzentration, die sich dem Nachweis entzieht und die Dissoziation der Legierung im Metall pflegt gleichfalls winzig zu sein. Dann ergeben die zwei ersten Gleichungen, die für E abgeleitet wurden:

$$K_1 \cdot \frac{c_1'}{\overset{+}{c_1}} = K_2 \cdot \frac{c_2'}{\overset{+}{c_2}}$$

und man bekommt für $y' = 0$

$$E = \frac{R\vartheta}{2e'} \cdot ln \frac{K_1 c_1 + K_2 c_2}{c} \quad .$$

Wiederum kann sehr häufig das Glied mit K_2 vernachlässigt werden, da K_2 gegen K_1 infolge der Verschiedenheit der meisten K voneinander verschwindet.

In den meisten Fällen sieht die Kurve für die E bei zunehmender Menge des Metalls mit kleinerem K, aufgetragen gegen die Prozentgehalte an diesem Metall so aus, daß sie zuerst langsam fällt, dann fast senkrecht abstürzt an der Stelle, wo der Prozentgehalt der reinen Legierung entspricht, und nun zuerst verlangsamt, zuletzt wieder etwas beschleunigt fällt auf den Wert des reinen Metalls mit dem kleinen K. Solche Kurven vor allem fand HERSCHKOWITSCH. Stellte er reinen Zinkelektroden in Zinksulfatlösung gemischte Elektroden aus Messing gegenüber, so fand er die folgenden Werte in Millivolt.

Mol-Prozent an Zink	E.M.K. Millivolt			
89,7	5,4	5,6	4,5	4,7
83,6	5,2	5,0	4,8	5,5
76,5	5,3	5,2	5,6	—
69,01	5,7	5,3	5,3	5,2
66,03	728,0	668,0	612,0	
60,3	728,0	726,0	766,0	
54,3	784,0	800,0	792,0	

Es ist hier im ersten Teil der Kurve auf Zweiphasigkeit zu schließen, also auf Entmischung, welche Erscheinung in unserer Betrachtung nicht berücksichtigt wurde. Dann kommt die Stelle, wo die chemische Verbindung Zn_2Cu liegt, sehr scharf nachzuweisen, dann folgt der weitere verlangsamte Abfall, also wohl Einphasigkeit. Man sieht, daß die Entscheidung über die Ein- oder Zweiphasigkeit von dem Grad der Konstanz der E.M.K. abhängen und daher oft von hier aus allein nicht scharf zu treffen ist. Deshalb muß man hier andere Kriterien beiziehen.

Ist die Dissoziation erheblich, so findet man an Stelle des Absturzes der Kurve der E.M.K. nur einen Steilabfall, der weniger ausgeprägt ist. Ist sie dagegen überaus klein, so führt der Steilabsturz zu einem Minimum, das über die Prozentzahl der reinen Verbindung gegen das Metall mit kleinerem K hin verschoben liegt, übrigens um so weniger, je geringer die Dissoziation ist. Ganz nahe an der Stelle reinen Metalls mit kleinerem K liegt endlich ein sehr niederes

Maximum. Letzteres und das Minimum rücken mit steigender Dissoziation zusammen in einen Wendepunkt. Mit der Lage dieser Punkte hat sich VAN LAAR rechnerisch befaßt. HERSCHKOWITSCH wies mittels solcher Kurven die Verbindungen $AgZn_4$, $ZnSb_2$ und $SnAg_4$ nach.

5. Gasketten, Oxydations-Reduktionsketten und chemische Gleichgewichte.

Haben wir schon im vorigen Abschnitt nicht mehr ganze Ketten untersucht, sondern Potentialsprünge an einzelnen Elektroden, so verfahren wir ebenso bei den

a) Gasketten.

Wir behandeln die wichtigsten davon, bei denen sich die schwierigen Punkte einzeln besprechen lassen.

1. Die Wasserstoff-Sauerstoffkette (Knallgaskette).

Analog den Potentialen zwischen Metall und Elektrolyt findet man für den Potentialsprung an der Grenze: Gasbeladener Leiter I. Klasse — Elektrolyt eine Gleichgewichtsbedingung mittels des thermodynamischen Potentials:

$$\frac{2\overset{+}{m_{H^\cdot}} - m_{H_2}}{2e'} + E_1 = 0 \quad .$$

Darin sind die m die molaren thermodynamischen Potentiale und E_1 die E.M.K. an der Berührungsstelle von Metall und Elektrolyt. Die Koeffizienten von den m und e sind nach der Gleichung

$$H_2 + 2e^\cdot = 2H^\cdot$$

angesetzt, die den elektrochemischen Vorgang ausdrückt. Setzt man die Einzelwerte der thermodynamischen Potentiale ein wie bisher, so erhält man die E.M.K.

$$E_1 = \frac{R\vartheta}{2e'} \cdot ln\left(K_1 \cdot \frac{c_{H_2}}{c^2_{H^\cdot}}\right) \qquad \frac{m'_{H_2} - 2m'_{H^\cdot}}{2\,R\vartheta} = lnK_1$$

Bedingung für die Anwendung dieser wie aller aus dem II. Hauptsatz der Thermodynamik folgenden Ausdrücke ist, daß Gleichgewicht herrsche. Zwischen Gas und Elektrode stellt es sich jedoch auch hier nur langsam ein und dies gilt recht häufig für Gaselektroden. Das thermodynamische Potential des Wasserstoffgases muß in allen drei Phasen schließlich dasselbe sein. Das konstante Potential der Wasserstoffelektrode muß also vom Material der Elektrode unabhängig sein, wie schon SMALE fand:

Elektrode 3 : 0,5 cm	H_2	O_2
Platin	0,277	−0,417
Palladium	0,270	−0,412
Gold	0,258	−0,415
Kohle	—	−0.397

Bedenkt man, daß SMALE[1]) blanke Elektroden verwendete, so wird man die Übereinstimmung der Zahlen untereinander befriedigend finden. Denn bei diesen erzielt man selten überhaupt bessere Konstanz. Da die Unabhängigkeit

[1]) F. SMALE, Ztschr. f. phys. Chem. **14**. 577. 1894.

vom gastragenden Metall allen Gasketten eigen sein muß, so sind die Werte für die Sauerstoffelektrode beigefügt, die den Schluß sehr gut bestätigen. Neumann[1]) verglich platinierte und mit Platinschwarz überschichtete Platinelektroden mit ebensolchen palladinierten Elektroden in derselben Schwefelsäure und fand im ersten Fall 0,321 ± 0,001 Volt, im letzteren 0,322 ± 0,001 Volt.

Die Elektroden dürfen jedoch nicht zu klein sein. Auch dies fand zuerst Smale:

	H_2	O_2
0,2 mm	0,323	−0,410
2 ,,	0,317	−0,699
7 ,,	0,317	−0,745
10 ,,	0,317	−0,744

Die Elektroden bestanden aus platiniertem Platin. An kleinen Elektroden bekommt man weit leichter Störungen, weil die unvermeidlichen zufälligen Konzentrationsänderungen daselbst prozentual stärker wirken müssen.

Smale hat auch die von der Formel geforderte Abnahme von E mit der Zunahme der $H^{\cdot}$-Ionen und die Unabhängigkeit vom Anion der Säure beobachtet.

Wenden wir uns der Sauerstoffelektrode in sauren Elektrolyten zu. Man erhält analog der Betrachtung beim Wasserstoff wegen der Zweiwertigkeit des Sauerstoffs:

$$E = \frac{R\vartheta}{2e'} \cdot ln \frac{K_2 c_{O''}}{\sqrt{p_{O_2}}}$$

Man kann die Analogie auch hervorheben, indem man $4e'$ in den Nenner bringt und den Logarithmanden quadriert. Die Konzentration der O''-Ionen in Säure ist nun schon an sich gering und wird wegen der Kleinheit der OH'-Konzentration noch besonders gering. Man ersetzt sie besser durch die voraussetzungsloser meßbare Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen, indem man einfach das Massenwirkungsgesetz anwendet, und findet so:

$$E = \frac{R\vartheta}{2e'} \cdot ln \frac{K_2'}{\sqrt{p_{O_2}} \cdot c_{H^{\cdot}}^2}$$

Auch hier hat man die vorausgesagte Abhängigkeit von der Säurekonzentration beobachtet. Das Potential der Elektrode in normaler $H^{\cdot}$-Lösung wird

= −1,35 Volt.

Ganz, wie die Formel fordert, muß man in Alkalilösung andere E erhalten, und zwar viel größere, weil die $H^{\cdot}$-Konzentration im Nenner so viel kleiner ist. Dabei spielt das Anion der Base nur insoweit eine wesentliche Rolle, als es den Zerfallsgrad der Base bestimmt. Diese Verhältnisse beleuchtet eine Tabelle von Smale[2]) für Normallösungen bei 17°:

	H_2	O_2	$H_2 - O_2$
H_2SO_4	−0,262	−1,336	1,074
HCl	−0,271	−1,149	0,878
KCl	−0,028	−0,999	0,971
NaCl	−0,030	−0,999	0,969
KOH	+0,512	−0,579	1,091
NaOH	+0,509	−0,580	1,089

[1]) B. Neumann, Ztschr. f. phys. Chem. **14**. 203. 1894.
[2]) Smale, l. c.

Die Umkehrung des Vorzeichens der H˙-Elektrode bezeichnet man als Umschlagen. Die Sauerstoffelektrode in HCl erleidet übrigens durch das Cl Störungen, so daß man mit jener Zahl nicht ohne weiteres vergleichen darf.

Die letzte Kolumne der Tabelle enthält bereits die E.M.K. der Groveschen Knallgaskette, die nach unseren Ableitungen dargestellt sein muß durch die Formel (die Zahlen sind zu klein):

$$E = \frac{R\vartheta}{2e'} \cdot ln \frac{K_1'}{K_2'} \cdot p_{H_2} \cdot \sqrt{p_{O_2}}$$

Ihre Spannung muß also unabhängig sein von der H˙-Ionenkonzentration. Die Natur des Elektrolyten darf überhaupt keinen Einfluß ausüben. Das beleuchtet ebenfalls eine Tabelle von Smale:

Konzentration	E.M.K.			
	H_2SO_4	H_3PO_4	KOH	NaOH
0,1 n.	1,070	1,074	1,098	1,088
0,01 n.	1,073	1,075	1,095	1,088
0,001 n.	1,074	1,072	1,093	1,084

Auch Glaser[1]) hat dies bestätigt an KOH-Lösungen:

Konzentration	15 Stunden	20 Stunden
	mit den Gasen gesättigt	
0,5 n.	1,082	1,082
4,0 n.	1,086	1,085
8,0 n.	1,087	1,088

Die Erhöhung der Werte in den Alkalilösungen scheint von etwas Karbonat herzukommen. Die Zahlen sind alle zu klein.

Die Zweifel an der Richtigkeit der Smaleschen Zahlen und an der Deutung der an Platin erhaltenen Zahlen sind schon im thermodynamischen Teil beleuchtet und werden auch einigermaßen gestützt durch Messungen von Lewis, die jetzt zu besprechen sind.

Versuche von Nernst und Wartenberg waren der Anlaß, daß man in der Knallgaskette nicht die Wirkung von Sauerstoff gegen Wasserstoff, sondern die eines Platinoxyds gegen Wasserstoff sehen wollte. Danach führten Rechnungen von Lewis in dieselbe Richtung.

Lewis[2]) bestimmte zuerst das Potential Ag/Ag˙ und fand

$$E = -1{,}079 + 0{,}00021\,(t - 25).$$

Anschließend daran bestimmte er

$$O_2/n\text{—}OH' = -0{,}674$$

und dies läßt sich in folgender Weise auf O_2/n—H˙ umrechnen:

$$E\ O_2\text{-Elektrode} = -0{,}674 + 0{,}0001983 \cdot \vartheta \log c\,OH'$$

so ist, da c OH' in einer normalen H˙-Lösung nach anderweitigen Messungen $= 1{,}409 \cdot 10^{-14}$, der Zahlwert für

$$E\ O_2\text{-Elektrode bei normaler H}^{\cdot} = -1{,}493.$$

[1]) Glaser, Ztschr. f. Elektrochem. 4. 373. 1897.
[2]) G. N. Lewis, Ztschr. f. phys. Chem. 55. 474. 1906.



Man erhält somit für die Knallgaskette bei 25° bei H˙-Elektrode = 0,277 Volt den Wert

$$E = 1{,}216 \text{ Volt.}$$

Dieser Wert enthält die Voraussetzungen der kinetischen Theorie von Nernst, also nicht bloß thermodynamische oder gaskinetische.

So kann man den Zerfallsgrad reinen Wassers in seine Ionen jetzt berechnen, wenn man zwei H˙-Elektroden in einer Konzentrationskette von H˙-Ionen benutzt, worin die eine Lösung verdünnte Säure mit bekanntem Gehalt an H˙-Ionen, die andere aber reines Wasser ist. Letzteres ist aber wegen der geringen Leitfähigkeit schlecht zu brauchen. Deshalb macht man von dem Gleichgewicht zwischen den H˙- und OH′-Ionen Gebrauch und schaltet gegen die Säure ein Alkali. Als indifferente Zwischenschicht dient z. B. LiCl-Lösung. Die E.M.K. wird dann, weil zwei Wasserstoffelektroden einander gegengeschaltet sind:

$$E = \frac{R\vartheta}{2e'} \cdot ln\left(\frac{c^2_{2(H^\cdot)}}{c^2_{1(H^\cdot)}}\right) = \frac{R\vartheta}{e'} \cdot ln\left(\frac{(c_2)_{H^\cdot}}{(c_1)_{H^\cdot}}\right)$$

Man hat jedoch noch das Diffusionspotential nach den Planckschen Formeln einzusetzen und findet es bei 25° für den hier benutzten Zwischenelektrolyt zu −0,0468 Volt. Damit wird

$$\log\left(\frac{c_2(H)}{c_1(H)}\right) = \frac{E + 0{,}0468}{0{,}0591}$$

Darin ist c_2 die Konzentration der H˙-Ionen in der Säure. Ist c die Konzentration der H˙-Ionen in reinem Wasser, so muß für eine gegebene Temperatur gelten:

$$c^2 = (c_1)_{H^\cdot} \cdot (c)_{OH'}$$

und man erhält aus

$$\log \frac{(c_2)_{H^\cdot} \cdot (c_1)_{OH'}}{c^2} = \frac{E + 0{,}0468}{0{,}0591}$$

den Wert von c.

Stellt man die so erhaltenen Werte zusammen, so erhält man folgende, größtenteils von van Laar mitgeteilte Tabelle:

	$c \cdot 10^7$	t^0
Ostwald-Nernst (1893—1894)[1] (Knallgaskette)	0,8	18°
Löwenherz (1896) (Knallgaskette)[2]	1,19	25—26°
Wijs (1893) (Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat)[3]	1,20	25°
Arrhenius (1893) (Hydrolyse von Natriumacetat, nach Messungen von Shields)[4]	1,13	25°
Bredig (1893) (Zerfallskonstante Anilin und Hydrolyse von Anilinacetat)[5]	(6,2)	25°
Kohlrausch und Heydweiller (1894) (Leitfähigkeit reinsten Wassers)[6]	0,80	18°
	1,09	26°
Lorenz und Böhi (Knallgaskette)[7]	0,84	18°

[1]) W. Ostwald und W. Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. **11**. 526. 1893; **14**. 156. 1894.
[2]) R. Löwenherz, Ztschr. f. phys. Chem. **20**. 293. 1896.
[3]) J. J. Wijs, Ztschr. f. phys. Chem. **11**. 494. 1893; **12**. 522. 1893; Diss. 67; J. van Laar, Ztschr. f. phys. Chem. **18**. 749. 1894.
[4]) Sv. Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. **11**. 823. 1893.
[5]) G. Bredig, Ztschr. f. phys. Chem. **11**. 830. 1893.
[6]) R. Kohlrausch und A. Heydweiller, Ztschr. f. phys. Chem. **14**. 330. 1894.
[7]) R. Lorenz und A. Böhi, Ztschr. f. phys. Chem. **66**. 733. 1909.

Nimmt man bei 25° den Wert 1,2·10⁻⁷ als genauesten an, so läßt sich aus ihm der Dissoziationsgrad des Wassers ausrechnen. Er bedeutet die Anzahl Mole $H^{\cdot}+OH'$-Ionen in einem Liter Wasser, und da in diesem 1000/18 Mole Wasser enthalten sind, so hat man

$$\alpha_{25^0} = 2{,}16\cdot 10^{-9}.$$

Aus KOHLRAUSCHS Leitfähigkeitsbestimmungen folgt, daß dieser Zerfallsgrad steil ansteigt mit der Temperatur. Das stimmt mit der kalorimetrischen Zahl THOMSENS für die Zerfallswärme bei 25° 13630 cal überein. KOHLRAUSCH hat mit einer aus den THOMSENschen Zahlen abgeleiteten umgekehrten Proportionalität von Q zur Temperatur gerechnet und setzte $Q = 4{,}045\cdot 10^6/\vartheta$. Rechnet man mit der erstgenannten Zahl und nimmt man an, daß die Konzentration des Wassers (im Sinne des Massenwirkungsgesetzes, also nicht die Dichte) von der Temperatur ausreichend wenig abhänge im Verhältnis zu der Abhängigkeit der Konzentrationen der Ionen, so erhält man einen Anstieg von 4% des Zerfalls pro Grad in der Gegend von 25°, berechnet aus der thermodynamischen Gleichgewichtsisochore. Das stimmt gut auf die Leitfähigkeitsmessungen von KOHLRAUSCH. Rechnet man mit der von KOHLRAUSCH angesetzten Temperaturfunktion für Q, so erhält man bei 100° einen rund 7,6mal so großen Zerfall als bei 25° und das trifft auf die von SCHOORL[1]) aus Farbenindikatorenbeobachtungen abgeleitete Verfünffachung zwischen 20 und 100°.

Man kann auch den Zerfallsgrad des Wassers in Ionen berechnen, wenn man den Zerfall durch Alkoholzusatz sehr zurückgedrängt hat. Diese Wirkung übt der Alkohol auch auf in Wasser gelöste Elektrolyte aus. Für Gemische von p g Alkohol und $1-p$ g Wasser fand LÖWENHERZ die folgenden Zahlen:

p	E	$c\cdot 10^7$	D	$10^7\sqrt{K}$	$D/3\sqrt{K}\cdot 10^{3/14}$
0	0,537	1,075	84	19,4	11,5
0,074	0,545	0,92	78	17,9	11,5
0,24	0,560	0,69	67	16,2	10,5
0,418	0,579	0,47	56	14,1	9,5
0,648	0,623	0,201	43	9,34	9,5
0,866	0,687	0,0574	32	5,38	10,5
0,926	0,726	0,0270	29	3,66	12
0,974	0,779	0,0096	27	2,35	15
0,998	0,840	0,0029	26	2,56	14

Die ersten vier Kolumnen sind einwandfrei, soweit man die elektromotorisch wirksamen Reaktionen in dem Gebilde alle auf die in die Rechnung eingehende $H^{\cdot}$- und OH'-Konzentration zurückführen kann. Die nächsten zwei enthalten eine „Zerfallskonstante", also Massenwirkungskonstante, die eine grundsätzlich unzulässige Ansetzung der Wasserkonzentration enthält. Denn das Massenwirkungsgesetz gilt thermodynamisch nur für verdünnte Systeme. Dagegen ist das Wasser in so großem Überschuß im Gebilde enthalten, abgesehen von den zwei letzten Messungen, daß man seine Konzentration nicht durch eine dem Bruch Masse/Volum einfach gleiche oder proportionale Größe definieren darf, wie es bei LÖWENHERZ geschehen ist. Viel eher wäre es zulässig, die Konzentration des Wasserdampfes über den Gemischen als Wasserkonzentration einzusetzen, aber auch dies wäre nicht ausreichend begründet. Die beiden letzten Konstanten allein dürfen als definiert angesehen werden (immer unter der schon betonten chemischen Voraussetzung über die Geschehnisse im System).

[1]) N. SCHOORL, Chem. Weekblad. III. Nr. 47. 50. 52. 1906.



War V das spezifische Volumen des Gemisches und N die Gesamtmolzahl, so wurde K definiert durch die Gleichung:

$$\frac{(c\,V)^2}{N} : \frac{(1-p)/18}{N} = \underline{K}$$

Die Konstanz der Werte in der letzten Reihe ist diesen Umständen gemäß auch nur bescheiden. Bei Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes würde sie theoretisch zu fordern sein und ist (vgl. oben) von Walden empirisch gefunden worden.

Über eine interessante Anwendung der Konzentrationsketten zur Bestimmung des Dissoziationsgrades von Wasser in Salzlösungen siehe bei W. Palmaer und K. Melander.[1]) R. Tolman und A. L. Ferguson[2]) haben mit der H·-Elektrode die freie Energie der Salzsäureverdünnung gemessen.

2. Die Wasserstoff-Chlorkette (Chlorknallgaskette).

Der Ausdruck wird sich bei Elimination der Diffusionspotentiale aus dem für die Wasserstoffelektrode und dem für eine Chlorelektrode zusammensetzen. Der letztere ist ganz analog dem für die H-Elektrode gebaut:

$$E = \frac{R\,\vartheta}{2\,e'} \cdot ln \frac{K' \cdot c^2_{Cl'}}{c_{Cl_2}}$$

Dies letztere Potential muß mit der HCl-Konzentration wachsen. Die Summe liefert:

$$E_{H_2, Cl_2} = \frac{R\,\vartheta}{2\,e'} \cdot ln \left(\frac{K_1}{K'} \cdot \frac{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}}{c_{H^\cdot} \cdot c_{Cl'}}\right)$$

d. h. die E.M.K. muß mit der Säurekonzentration abnehmen. Das fand Smale:

Konz. der HCl	$E_{H^\cdot}$ gefunden	$E_{H^\cdot}$ berechnet	$E_{Cl'}$ Volt
1 n.	0,288	—	1,071
0,1 n.	0,343	0,346	1,129
0,01 n.	0,403	0,404	1,144
0,001 n.	0,456	0,462	1,175

Die $E_{H^\cdot}$ konnten, wie man sieht, aus den Nernstschen Formeln in ausgezeichnetem Einklang mit der Erfahrung berechnet werden, indem man von dem gefundenen Wert für normale HCl ausging und immer das Verhältnis der Säurekonzentrationen einsetzte. Denn die Säuren sind hier ausreichend gleich und stark zerfallen in Ionen. Jedoch scheinen an der Chlorelektrode Störungen vorzuliegen durch sekundäre Einwirkungen des Chlors auf Wasser und Platin.

Abermals kann man analog der Knallgaskette auch hier zwei Wasserstoffelektroden in verschieden konzentrierten H·-Ionenlösungen einander gegenüber-

[1]) W. Palmaer und K. Melander, Ztschr. f. Elektrochem. 21. 418. 1915. Siehe ferner die schöne Arbeit von E. Wilke, Verhalten der Kohlensäure als Säure in wässerigen und salzhaltigen Lösungen. Habil.-Schrift. Heidelberg. — E. Atzler; Beiträge zur Methodik Nernstscher Gasketten in ihrer Anwendung auf serologische Fragen. Diss., Heidelberg 1913.

[2]) R. Tolman und A. L. Ferguson, Journ. Amer. Chem. Soc. 34. 232. 1911.

Zur Knallgaskette vgl. auch: O. Mumm, Ztschr. f. phys. Chem. 59. 459. 1907. — C. L. A. Schmidt und C. P. Finger, Journ. Phys. Chem. 12. 406. 1908. — H. G. Denham, Journ. Chem. Soc. 93. 41. 1908. — H. G. Denham und A. J. Allmand, Journ. Chem. Soc. 93. 424. 1908. — R. Luther und Pokorny, Ztschr. f. anorg. Chem. 57. 290. 1908. — J. N. Brönsted, Ztschr. f. phys. Chem. 65. 84. 744. 1908. — F. Haber, Ztschr. f. anorg. Chem. 57. 170. 1908.

stellen und erhält so eine Konzentrationskette mit Überführung, wofür die Gleichung gelten muß:

$$E = \frac{2v}{u+v} \cdot \frac{R\vartheta}{\varepsilon'} \cdot ln\frac{c_1}{c_2}$$

und hier wird, wie MACINTOSH[1]) bestätigt hat, der Strom von der verdünnteren zur konzentrierteren Säure fließen. Dabei ließ sich die Richtigkeit der Berechnung auch gleich am HBr und HJ prüfen. Für alle drei Halogenwasserstoffsäuren wurden aus KOHLRAUSCHS Messungen der Leitfähigkeit die Zerfallsgrade entnommen, und obwohl dies ja nur ein unvollkommenes Maß des Zerfalls ist, so ergab sich doch eine recht befriedigende Übereinstimmung, wie die folgende Tabelle zeigt:

Verhältnis der Säurekonzentrationen	E.M.K.			
	gefunden für HCl	berechnet für HCl	berechnet für HBr	berechnet für HJ
	Volt			
0,1	0,0190	0,0183	0,0196	0,0183
0,01	0,0372	0,0350	0,0364	0,0355
0,001	0,0555	0,0544	0,0571	0,0573

SMALE fand für normale Cl'-Konzentration den Wert der Chlorelektrode

$$= -1{,}70 \text{ Volt},$$

womit sich für die Chlorknallgaskette ergibt

$$1{,}42 \text{ Volt}.$$

Später maß E. MÜLLER[2]) bei

$$\vartheta = 298 \quad E = 1{,}3660 \text{ Volt},$$

welchen Wert man zurzeit wohl als genauesten ansehen wird.[3])

b) Oxydations-Reduktionsketten.

Man kann die Gasketten naturgemäß auch als solche auffassen. Umgekehrt hat NERNST die Oxydations-Reduktionsketten als Gasketten betrachtet, hervorgebracht durch Gasbeladungen der unangreifbaren Elektroden mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff. Diese Auffassung hat natürlich nur für Lösungen Bedeutung, worin sich H oder O abscheiden kann, und das letztere ist beispielsweise nicht der Fall in den Pyridinlösungen, die NEUSTADT[4]) u. a. benutzt haben.

Besondere Aufmerksamkeit ist wieder der Umkehrbarkeit zu schenken. Viele von den im folgenden erwähnten Oxydations-Reduktionsketten können nämlich, je nach den äußeren Bedingungen, die man ihnen auferlegt, auch nicht umkehrbar wirken.

Schaltet man z. B. $SnCl_2$ gegen $FeCl_3$ an unangreifbaren Elektroden und enthält die Lösung auch die Produkte der Reaktion, $SnCl_4$ und $FeCl_2$, so kann die entstehende Kette umkehrbar arbeiten, wenn man ihr nicht zuviel Strom entnimmt; d. h. die Reaktion kehrt sich praktisch um, sobald man eine ent-

[1]) D. MACINTOSH, Journ. of phys. Chem. **2**. 273. 1898.
[2]) E. MÜLLER, Ztschr. f. phys. Chem. **40**. 158. 1902.
[3]) Über das Potential des Jodcyans s. L. KOVÁCH, Ztschr. f. phys. Chem. **80**. 107. 1912.
[4]) J. NEUSTADT, Ein Beitrag zur Kenntnis der Spannungsreihe in nichtwässerigen Lösungsmitteln. Mit einem Anhang über Flüssigkeitsketten und Oxydations-Reduktionspotentiale in Pyridin. Diss., Breslau 1909.

gegengesetzte Potentialdifferenz anlegt, die gleichfalls nicht zu groß sein darf. Macht man sie zu groß, so kommt es zur Abscheidung von Cl_2 oder O_2 einerseits, von Sn andererseits, und dies ist nicht umkehrbar. Man muß also zu starke Verarmung an jedem der Teilnehmer der umkehrbaren Reaktion verhüten, sonst wird diese Reaktion durch andere verdrängt, für welche es an Material nicht fehlt, und diese können dann nicht umkehrbar sein und machen zum mindesten die Formel ungültig, die man auf Grund der Annahme alleinigen Ablaufs der erst stattfindenden Reaktion ansetzte.

Nimmt man an, daß für diese Ketten im Prinzip dieselben Formeln gelten[1]), wie sie von Nernst für Daniell-Ketten angesetzt wurden, so bekommt man nach Elimination des Diffusionspotentials eine E.M.K., die mit diesen Formeln zusammenstimmen muß. Im besonderen kann man dann aus dem Einfluß der Änderung der Konzentrationen auf die E.M.K. schließen auf die Wertigkeit des Vorgangs und damit auf den Vorgang selbst und ob er mit dem angenommenen Vorgang, auf dem die betreffende Formel fußt, identisch ist. Die Schwierigkeiten, die man bei Gasketten trifft, häufen sich hier insofern, als man nicht wie dort über eine so umfassende theoretische Formel verfügt und als meist die chemischen Möglichkeiten noch zahlreicher sind als dort. Vereinfachend wirkt, daß man im allgemeinen nicht so viel Schwierigkeiten hat mit Adsorption und dergleichen. Der größeren Zahl der chemischen Möglichkeiten entsprechend, werden die erhaltenen Resultate gerade in dieser Hinsicht hypothetischer sein als andere.

Die Störungen oder wenigstens Unsicherheiten bei der Bestimmung der E.M.K. der Knallgaskette haben ihren Sitz an der Sauerstoffelektrode. Für sie hat man Oxyde des Elektrodenmetalls und Formierungspunkte beigezogen.

Fragt man nach den Geschehnissen an einer Sauerstoffelektrode in einer wässerigen Lösung, so erhält man folgende Ansätze:

$$O_2 + 4F(-) = 2O'' \qquad (1)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4F(-) = 4OH' \qquad (2)$$

$$O_2 + 2H^{\cdot} + 4F(-) = 2OH' \qquad (3)$$

Für (1), vom Lösungsmittel unabhängig, ergibt sich:

$$E = E_0 + \frac{R\vartheta}{4} \cdot ln \frac{(O_2)}{(O'')^2}$$

und für (2), abhängig vom Lösungsmittel, das die Konzentration von H_2O bedingt:

$$E = E_0 + \frac{R\vartheta}{4} \cdot ln \frac{(O_2)}{(OH')^4}$$

Dabei ist es, wegen des zweifellos bestehenden Gleichgewichts zwischen OH' und O'' in wässeriger Lösung, gleichgültig, mit welchem von beiden wir rechnen. Soweit man nun die Annahme machen darf, daß zwischen diesen Ionen, dem an der unangreifbaren Elektrode sich abscheidenden Sauerstoff und fremden Ionen in der Lösung ein chemisches Gleichgewicht besteht, darf man zur Betrachtung des Gleichgewichts die Mindestzahl der unabhängigen Veränderlichen unter diesen verschiedenen Stoffkonzentrationen beliebig wählen. Ganz wie wir OH' anstatt O'' betrachten durften.

Ein Element Pt platiniert / $Fe^{\cdot\cdot}$-Lösung / $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$Lösung / platiniert Pt kann also als Ferro-Ferrikette betrachtet werden oder als eine, die durch die (simultanen) Gleichgewichte

$$2Fe^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot} = 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2 \text{ und}$$

$$2Fe^{\cdot\cdot} + O_2/2 = 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + O''$$

[1]) F. Haber, Ztschr. f. Elektrochem. 7. 1043. 1901.

bestimmte E.M.K. besitzt. Insoweit also, als man in der Lösung ein solches Gleichgewicht hat, darf man jede Oxydations-Reduktionskette als eine Knallgaskette auffassen. Zweifellos ist dies die NERNSTsche Auffassung, und es hat keinen Sinn, die Nichtherstellbarkeit der Übertragung auf die Knallgaskette in nichtwässerigen Lösungsmitteln (Pyridin z. B.) zum Einwand gegen die Auffassung zu benutzen. In solchen Lösungsmitteln dürfte übrigens, soweit überhaupt Sauerstoff und Wasserstoff in der Lösung vorhanden sind, auf die Dauer doch eine Knallgaskette sich herstellen, bloß langsamer als sonst und oft nicht erreichbar. Übrigens lassen sich die Grenzkonzentrationen von H_2 und O_2 in den Elektroden nur dann berechnen, wenn sie klein genug sind, und auch dann fußt man natürlich auf der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes in verdünnten Lösungen, die, wie schon erwähnt, bei elektrolytischer Dissoziation unsicher ist oder mindestens nicht genau zutrifft, weil man die Ionenkonzentrationen nicht genau genug kennt. Es könnte ja sein, daß es bei genauer Kenntnis davon gälte. Sind die Drucke der beiden Gase in der Elektrode jedoch hoch, so kann man mit der auf dem Gasgesetz fußenden logarithmischen Formel sie nicht bestimmen, ganz wie die Lösungsdrucke so höchstens geschätzt werden. Nun werden aber die Gase sich in den Elektroden gar nicht zu sehr hohen Drucken anstauen können, ohne frei sich als solche zu entwickeln. Man kann annehmen, daß sie ungefähr nach Erreichung des Atmosphärendrucks sich zu entwickeln beginnen.[1]) Trifft dies zu, dann muss jedes Oxydationsmittel aus einer normalen H·-Lösung bei 17° Sauerstoff entwickeln (natürlich, wenn solcher vorhanden), falls sein e_c über 0,95 Volt liegt. Und das muß weiter gehen, bis sein Potentialsprung 0,95 geworden ist. Für ein Reduktionsmittel liegt der betreffende Spannungswert bei —0,283 Volt in normaler H·-Lösung, und bis er zu diesem gekommen ist, wird sich Wasserstoff entwickeln müssen.

Oxydations- und Reduktionsmittel müssen also mit den H·- und O''-Ionen und den zugehörigen Gasen so reagieren, daß man dem Potentialsprung sich nähert, der der konstanten Konzentration des Luftsauerstoffs entspricht. Zugleich müßte man im Idealfall des Gleichgewichts auch zum Gleichgewicht mit dem H_2-Druck in der Atmosphäre kommen. Daraus folgt, daß man hier überall mit Partialgleichgewichten zu tun hat und sich sehr genau vergewissern muß, bezüglich welcher Umsetzungen Gleichgewicht herrscht, bezüglich welcher nicht. Deshalb auch wird die Rechnung mit der Knallgaskette, wiewohl in H- und O-haltigen Lösungen theoretisch einwandfrei, selten wirklichen Gleichgewichten entsprechen können, ja praktisch fast nie. Was aber für die Benutzung der Rechnungsweise selbstverständlich vollkommen gleichgültig ist. So gleichgültig wie die Zersetzlichkeit von H_2O_2 bei einer ohne merkliche Zersetzung ausgeführten Messung seiner Dampfdrucke. Denn diese sind thermodynamische Gleichgewichte, während das H_2O_2 mit seinen Zerfallsprodukten gar nicht im Gleichgewicht ist. Dasselbe gilt von NO-Reaktionen bei gewöhnlicher Temperatur usw.

Soweit nun die simultanen Gleichgewichte mit den entwickelbaren Gasen sich in der geschilderten Weise einstellen, ist klar, daß Oxydationsmittel in sauren, Reduktionsmittel in alkalischen Lösungen beständiger sein werden.

Es versteht sich, daß „nichtbeteiligte" Ionen auf eine Reaktion auch insofern keinen Einfluß ausüben dürfen, als sie auch die E.M.K. nicht verändern dürfen. Das stimmt auch ausreichend in vielen untersuchten Fällen, wenigstens innerhalb gewisser Bereiche. Man kann angesichts der großen Zahl der Möglichkeiten, die durch die chemische Mannigfaltigkeit bedingt sind, nicht viel mehr erwarten. Daß bei gleichzeitiger Gegenwart verschiedener umkehrbarer Reaktionen in einer Kette beim Gleichgewicht die E.M.K. dieselbe sein muß für jede einzelne

[1]) C. FREDENHAGEN, Ztschr. f. anorg. Chem. 29. 396. 1902.

unabhängige Reaktion, die man betrachtet, versteht sich von selbst und erlaubt vorteilhafte chemische Schlüsse.

Durch solche simultane Gleichgewichte kann man nach LUTHER[1]) Potentiale auch dort messen, wo sie entweder sich zu langsam einstellen oder durch selbst geringe (bei der Messung der E.M.K. erfolgende) Stromentnahme (Polarisation) oder sonstige Einflüsse zu schnell und leicht gestört werden. Den letzteren Fall haben wir beim Ozonpotential schon kennen gelernt, wo JAHN Kobaltoxyd als Vermittler benutzte. Für den letzteren ist das Chromi-Chromatpotential das klassische Beispiel:

$$CrO_4'' + 8H^{\cdot} + 3F(-) = Cr^{\cdots} + 4H_2O \cdot$$

Diese Reaktion geht zu langsam vor sich und wird durch den auch anderweit bewährten Potentialvermittler Ferro-Ferriion am Platin meßbar. Denn die Reaktion $Fe^{\cdots} + F(-) = Fe^{\cdot\cdot}$ geht hier schnell genug, so daß die Elektrode jetzt weniger polarisierbar ist. Übrigens kann (vgl. LUTHERS Regel) Zusatz eines Oxydationsmittels zu einem Reduktionsmittel zu einem Steigen des Reduktionspotentials führen, wenn eine höhere Oxydationsstufe geeigneter Eigenschaften möglich ist. Das ist eine chemische Frage, in jedem Falle einzeln zu entscheiden. Außer Ferro-Ferriion hat sich auch Jod-Jodion als Potentialvermittler bewährt.[2])

Über Oxydationspotential und Reaktionsgeschwindigkeit vgl. J. GRÓH.[3])

1. Die Stanno-Stannikette.

Taucht man eine unangreifbare Elektrode, z. B. Platin, ein in eine $SnCl_2$-Lösung in HCl, so werden einige $H^{\cdot}$-Ionen sich entladen und die Elektrode in eine Wasserstoffelektrode verwandeln. Zugleich gehen die zugehörigen $Sn^{\cdot\cdot}$-Ionen in $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen, also in Stanni-Ionen über. Berechnet man die Änderung des thermodynamischen Potentials beim Übergang eines Stanno- in ein Stanni-Ion, so erhält man für verdünnte Lösungen sogleich:

$$E = \frac{R\vartheta}{2e'} \cdot \ln \frac{(Sn^{\cdot\cdot})}{(Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot})} \cdot$$

Bei 18° findet man, falls sich erst wenig Stanni-Ionen gebildet haben, die E.M.K., das sogenannte Reduktionspotential der Lösung, mit $E = -0{,}496$ Volt. Macht man die Lösung alkalisch, so wird die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen sehr zurückgedrängt und dies wieder läßt anfangs nur äußerst wenige Stanni-Ionen entstehen, so daß der Nenner in dem obigen Bruch sehr klein, der Bruch also groß wird. Daneben wird Stannohydroxyd, das anfangs ausfiel, vom Alkali gelöst zu Stannit, das unter Zinnabscheidung Stannat liefert und damit geht die Konzentration der Stanno-Ionen noch weiter zurück.

Stellt man eine unangreifbare Elektrode in Chlorwasser, so geht ein Teil des Chlors in den Ionenzustand über und die Elektrode wird zu einer Sauerstoffelektrode, indem etwas Sauerstoff daran frei wird. Setzt man mittels des thermodynamischen Potentials den Übergang eines Moleküls Chlor in den Ionenzustand an, so erhält man analog vorhin leicht:

$$E = \frac{R\vartheta}{2e'} \cdot \ln \frac{(Cl')^2}{(Cl_2)} \;;$$

[1]) R. LUTHER, Ztschr. f. phys. Chem. **36**. 400. 1901; **46**. 795. 1903; Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 289. 1907.

[2]) S. dazu: L. LOIMARANTA, Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 33. 1907 (Bestimmung von $As^{III} \rightarrow As^{V}$ mittels Jod). — R. ABEGG, Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 34. 1907 (Bemerkung zum vorigen). — R. LUTHER, Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 289. 1907 (wichtige Kritik der beiden vorigen).

[3]) J. GRÓH, Ztschr. f. phys. Chem. **81**. 695. 1912/13.

diese Größe ist dann das Oxydationspotential der Chlorlösung. Die Elektrode ist hier wiederum positiv geladen. Man findet bei 18° in einer KCl-Lösung, die also schon viel Cl'-Ionen enthält, den Wert $E = -1{,}666$ Volt. Steht die Chlorelektrode jedoch in Alkalilösung, so wird dies die Konzentration der O''-Ionen erhöhen, und dies wieder führt zu einer Abnahme der Chlorkonzentration. Man erhält so $E = -1{,}186$ Volt, d. h. das Oxydationspotential wird erhöht.

Schaltet man nun die beiden Elektroden gegeneinander, so muß man einen indifferenten Elektrolyten dazwischen legen, z. B. KCl, und erhält dann eine Oxydations-Reduktionskette mit $-0{,}496 - (-1{,}666) = 1{,}170$ Volt. Alkalisches Zinnchlorür ergäbe sogar $0{,}301 + 1{,}666 = 1{,}967$ Volt. Die allgemeine Formel für die Kette wird:

$$E = \frac{R\,\vartheta}{2\,\varepsilon} \cdot \ln\left(\frac{(Sn^{\cdot\cdot})(Cl_2)}{(Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot})(Cl')^2} \cdot \frac{K_1}{K_2}\right) ,$$

d. h. man hat brutto die Reaktion:

$$Sn^{\cdot\cdot} + Cl_2 = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2Cl'$$

und nach Einstellung des Gleichgewichts wird die E.M.K. Null und es gilt:

$$\frac{(Sn^{\cdot\cdot})(Cl_2)}{(Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot})(Cl')^2} = \frac{K_2}{K_1} .$$

Allgemein geht der Strom in den Oxydations-Reduktionsketten vom Reduktionsmittel zum Oxydationsmittel. Zusatz von Säure erhöht nach Bancroft[1]) die E.M.K., $-E$ eines Oxydationsmittels und Zusatz von Alkali erniedrigt sie. Für Reduktionsmittel gilt das Umgekehrte. Daß ein solcher Einfluß der H·- bzw. OH'-Ionen besteht, versteht sich, weil diese Ionen die Konzentration der reagierenden stromliefernden Stoffe beeinflussen. Man muß also, um recht starke E.M.K. derartiger Ketten zu erhalten, den reduzierenden Stoff in alkalischer, den oxydierenden in saurer Lösung anwenden. Belege für diese Beziehung bilden die folgenden Zahlen:

Cl_2 + KCl	−1,67	Br_2 + KBr	−1,43	J_2 + KJ	−0,89
Cl_2 + KOH	−1,19	Br_2 + KOH	−1,32	J_2 + KOH	−0,49
$H_2Cr_2O_7$	−1,40	$FeSO_4 + H_2SO_4$	−0,79	H_2SO_3	−0,72
$K_2Cr_2O_7$	−1,06	$FeSO_4$ neutral	−0,63	$NaHSO_3$	−0,66
		$FeSO_4 + NH_4OH$	+0,35	Na_2SO_3	−0,58

NH_2OH + HCl	−0,64	$K_4Fe(CN)_6$	−0,60
NH_2OH + KOH	+0,06	$K_4Fe(CN)_6$ + KOH	−0,47
Chromoazetat	−0,36	$SnCl_2$ + HCl	−0,50
Chromoazetat + KOH	+0,03	$SnCl_2$ + KOH	+0,30

Neumann[2]) maß die Potentiale einer Anzahl Oxydations- und Reduktionsmittel gegen die Kalomelelektrode, während Bancroft viele Oxydations-Reduktionsketten auf ihre E.M.K. durchgemessen und dabei gefunden hatte, daß die E.M.K. sich recht gut additiv aus zwei Summanden zusammensetzen ließ, die nur von den einzelnen Elektroden abhingen. So ergab sich die bekannte Neumannsche Spannungsreihe der Oxydations- und Reduktionsmittel, die im folgenden wiedergegeben ist. Bei den schwerlöslichen Salzen sind gesättigte Lösungen, sonst 0,2 normale Lösungen und bloß bei $KMnO_4$ eine 0,1 normale Lösung benutzt worden. Die Messungen sind bei gewöhnlicher Temperatur angestellt (siehe auch oben: Spannungsreihen).[3])

[1]) W. Bancroft, Ztschr. f. phys. Chem. **10.** 387. 1892.
[2]) B. Neumann, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 228. 1894.
[3]) S. ferner: J. F. Spencer und R. Abegg, Ztschr. f. anorg. Chem. **44.** 379. 1905. — W. Maitland und R. Abegg, Ztschr. f. anorg. Chem. **12.** 263. 1906. — V. Sammet, R. Luther und Michi, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 293. 1905; **14.** 826. 1908; Ztschr. f. phys. Chem. **53.** 641. 1905. — A. Chilesotti, Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 173. 1906.

$KMnO_4 + H_2SO_4$	−1,763	$K_3Fe(CN)_6$	−0,982	Kaliumarsenit	−0,506
$Cl_2 + KCl$	−1,666	$J_2 + KJ$	−0,888	$SnCl_2 + HCl$	−0,496
$MnO_2 + KCl$	−1,628	$K_3Fe(C_2O_4)_3$	−0,846	$J_2 + KOH$	−0,490
$KJO_3 + H_2SO_4$	−1,489	$FeSO_4 + H_2SO_4$	−0,794	$K_4Fe(CN)_6 + KOH$	−0,474
$Br_2 + KBr$	−1,425	H_2SO_3	−0,718	Chromoazetat	−0,364
$KClO_3 + H_2SO_4$	−1,416	$NaHSO_3$	−0,663	$K_2Fe(C_2O_4)_2$	−0,285
$H_2Cr_2O_7$	−1,397	$NH_2OH + HCl$	−0,636	Hydrochinon + KOH	−0,231
$Br_2 + KOH$	−1,315	$FeSO_4$ (neutral)	−0,633	Pyrogallol + KOH	−0,078
$KClO_4 + H_2SO_4$	−1,267	$K_4Fe(CN)_6$	−0,595	Chromoazetat + KOH	+0,029
HNO_3	−1,257	Na_2HPO_3	−0,593	$NH_2OH + KOH$	+0,056
$FeCl_3$	−1,238	Na_2SO_3	−0,583	Na_2S	+0,091
$Cl_2 + KOH$	−1,186	$Na_2S_2O_3$	−0,576	$SnCl_2 + KOH$	+0,301
$KNO_2 + H_2SO_4$	−1,137	$CuCl_2$	−0,560		
$K_2Cr_2O_7$	−1,062	NaH_2PO_4	−0,516		

Aus diesen Elektroden kann man eine sehr große Zahl von Oxydations-Reduktionsketten zusammenbauen und wenn man ein schwächeres Oxydationsmittel gegen ein stärkeres schaltet, so erhält man natürlich ebenfalls eine Kette, und das schwächere Oxydationsmittel wirkt darin als Reduktionsmittel.

2. Die Ferro-Ferrikette.

Hier verdankt man Peters[1]) eine wichtige Untersuchung. Er maß das Gleichgewicht:

$$FeCl_3 + Hg = FeCl_2 + {}^1/_2\, Hg_2Cl_2 \quad .$$

Ein Ferro-Ferrichloridgemisch, gelöst in HCl, umgab die eine Elektrode, die aus Platin bestand. Die andere war eine normale Kalomelelektrode. Man hat offenbar, weil der stromliefernde Vorgang ist:

$$Fe^{\cdot\cdot} + F(+) = Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$

die E.M.K. anzusetzen zu

$$E = \frac{R\vartheta}{e'} \cdot \ln K \cdot \frac{(Fe^{\cdot\cdot})}{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})} \quad .$$

Erhöht man also die Ferrikonzentration, so muß E kleiner werden. Bringt man aber das Ferriion durch Zusatz von NaF fast zum Verschwinden, indem dabei das Komplexsalz Na_3FeF_6 sich bildet, so beeinflußt das zwar die Ferrokonzentration nicht, vergrößert aber die E.M.K. sehr stark. Man hat die Formel auch quantitativ bestätigt, wie folgende Tabelle zeigt, die bei 17° aufgenommen wurde:

Gemisch	E.M.K.	log $1/K$	Gemisch	E.M.K.	log $1/K$
2 $Fe^{\cdot\cdot}$–98 $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	−1,082	7,40	70 $Fe^{\cdot\cdot}$–30 $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	−0,968	7,46
4 „ 96 „	−1,066	7,42	80 „ 20 „	−0,951	7,41
6 „ 94 „	−1,056	7,42	90 „ 10 „	−0,935	7,48
8 „ 92 „	−1,047	7,41	92 „ 8 „	−0,928	7,46
10 „ 90 „	−1,043	7,44	94 „ 6 „	−0,921	7,48
20 „ 80 „	−1,022	7,42	96 „ 4 „	−0,907	7,41
30 „ 70 „	−1,008	7,42	98 „ 2 „	−0,891	7,44
40 „ 60 „	−0,996	7,41	99 „ 1 „	−0,872	7,42
50 „ 50 „	−0,987	7,42	99,5 „ 0,5 „	−0,856	7,44
60 „ 40 „	−0,979	7,46			

[1]) Peters, Ztschr. f. phys. Chem. **26.** 193. 1898.

FREDENHAGEN[1]) bestätigte diese Ergebnisse und fand insbesondere auch, daß, wie die Formel verlangt, die H˙-Konzentration gleichgültig ist. Er maß die Potentialdifferenz einer in Kaliumferroferricyanidlösung stehenden Platinelektrode gegen die normale Kalomelelektrode. Es fanden sich die Zahlen:

$\frac{[K_4Fe(CN)_6]}{[K_3Fe(CN)_6]}$	Lösungsmittel		
	CH_3COOH	H_2O	KOH
1 : 9	$-0{,}80_0$	$-0{,}80_1$	$-0{,}80_0$
2 : 8	$-0{,}78_1$	$-0{,}78_2$	$-0{,}78_1$
5 : 5	$-0{,}74_7$	$-0{,}74_9$	$-0{,}74_8$
8 : 2	$-0{,}71_2$	$-0{,}71_3$	$-0{,}71_3$
9 : 1	$-0{,}69_3$	$-0{,}69_3$	$-0{,}69_2$

Es kommt also in der Tat nur auf das Verhältnis Ferro : Ferri an. Die in der letzten Kolumne genannten Lösungen wurden auch gegen eine Pt-Sauerstoffelektrode gemessen (1 Atmosphäre), die in dieselbe KOH-Lösung tauchte. Dabei ergaben sich die in der ersten Kolumne folgender Tabelle enthaltenen Zahlen:

$\frac{[K_4Fe(CN)_6]}{[K_3Fe(CN)_6]}$	E gefunden	E'	E_0 berechnet
1 : 9	−0,110	$-0{,}80_0$	−0,745
2 : 8	−0,091	$-0{,}78_1$	−0,746
5 : 5	−0,058	$-0{,}74_8$	−0,748
8 : 2	−0,023	$-0{,}71_3$	−0,748
9 : 1	−0,002	$-0{,}69_2$	−0,747
91 : 9	±0,000	$-0{,}69_0$	−0,748
95 : 5	+0,016	$-0{,}67_4$	−0,748
99,75 : 0,25	+0,092	$-0{,}59_8$	−0,748

Die Lösung wirkt also bis zum Verhältnis 91 : 9 als Reduktionsmittel gegen die Elektrode, wenn das Ferrisalz über 9% geht, als Oxydationsmittel. Die Sauerstoffelektrode hat also hier die E.M.K. −0,69. E' ist demgemäß das Reduktionspotential der Lösung und berechnet sich aus

$$E' = E_0 + 0{,}0577 \cdot \log \frac{(Fe^{\cdot\cdot})}{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})} \; .$$

Nach dieser Gleichung ist die dritte Kolumne berechnet, die in der Tat vorzüglich konstant ist. Der in E_0 enthaltene $\log K_1$ ergibt sich zu $-12{,}96$, woraus $K_1 = 10^{-13}$. Aus E_0 ergibt sich danach unter Beiziehung der NEUMANNschen Tabelle, daß in der dort benutzten alkalischen $K_4Fe(CN)_6$-Lösung nur 1/56000 Ferrisalz sich gebildet hat, während in neutraler Lösung von $K_3Fe(CN)_6$ 1/90 Ferrosalz bestand. Die Zahl $-12{,}96 = \log K_1$ zeigt ja auch bereits, daß das Ferrosalz stabiler ist. Es hat das weit niedrigere Potential.

FREDENHAGEN maß schließlich die alkalischen Ferroferricyanidlösungen gegen die Wasserstoffelektrode, die entweder von 0,1 normaler CH_3COOH oder von normaler KOH umgeben war. Auch hier bewährte sich der oben gefundene Wert für E'. Denn er lieferte bei Subtraktion von den gemessenen E.M.K. eine konstante E.M.K. für die Wasserstoffelektrode, wie folgende Tabelle zeigt:

[1]) C. FREDENHAGEN, Ztschr. f. anorg. Chem. **29**. 396. 1902.
Weitere Untersuchungen über Ferro-Ferriketten s. D. NEUSTADT, l. c. Ferner: W. HAEHNEL, Gleichgewichtsstudien an heterogenen Systemen. Diss., Breslau 1910. — A. A. NOYES u. B. F. BRAUN, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**. 1016. 1912. — C. SCHAPER, Ztschr. f. phys. Chem. **72**. 308. 1910. Über Auro- und Auri-, Platino- und Platini-, Ag˙- und Ag_2˙-Ketten siehe E. BOSE, Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 477. 1907; **14**. 85. 314. 1908. Daselbst weitere Literatur über ähnliche Ketten mit Pb, Tl, Cd, Bi, usf.

$\frac{(Fe^{\cdot\cdot})}{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})}$	E'	E		E_{H_2}	
		CH_3COOH	KOH	CH_3COOH	KOH
1 : 9	$-0{,}80_0$	$-0{,}677$	$-1{,}336$	$-0{,}12_3$	$+0{,}53_6$
2 : 8	$-0{,}78_1$	$-0{,}658$	$-1{,}318$	$-0{,}12_3$	$+0{,}53_7$
5 : 5	$-0{,}74_8$	$-0{,}624$	$-1{,}285$	$-0{,}12_4$	$+0{,}53_7$
8 : 2	$-0{,}71_3$	$-0{,}589$	$-1{,}250$	$-0{,}12_4$	$+0{,}53_7$
9 : 1	$-0{,}69_3$	$-0{,}570$	$-1{,}229$	$-0{,}12_3$	$+0{,}53_6$

3. Die Ketten mit Halogensauerstoffsäuren.

Nernst und Sand[1]) haben die unterchlorige Säure auf ihr elektromotorisches Verhalten untersucht. Der stromliefernde Vorgang ist:

$$-2e' + ClO' = Cl' + O'' \quad .$$

Schaltet man also gegen eine Wasserstoffelektrode in einer gleichstarken $H^{\cdot}$-Ionenlösung, so berechnet sich die E.M.K. zu:

$$E = E_0 + \frac{R\vartheta}{2e'} \cdot \ln \frac{(H^{\cdot})(Cl')}{(HClO)} \quad .$$

Jakowkin[2]) hat für 15° und 0,1 normale HCl-Lösung die Lage des Gleichgewichts dieser Reaktion

$$HClO + HCl = H_2O + Cl_2$$

bestimmt zu

0,0026 Mol/Liter HClO, 0,0936 $H^{\cdot}$ und 0,0936 Cl' .

Müller[3]) fand bei 15° die E.M.K. zu −1,4934 Volt, so daß man erhält:

$$E_0 = -1{,}4394 - 0{,}0286 \cdot \log \frac{(0{,}0936)^2}{(0{,}0026)} = -1{,}509 \quad .$$

Diese Zahl hat bei nicht zu kleinen HClO-Konzentrationen den ganzen Befund ausgezeichnet dargestellt.

Im Zusammenhang damit stehen zahlreiche Arbeiten der Lutherschen Schule, die sich in der Abhandlung von V. Sammet[4]) zitiert finden. Über die Arbeit von Sammet haben Luther und Sammet[5]) berichtet. Die Gleichgewichte[6])

$$HJO_3 + 5HJ = 3J_2 + 3H_2O$$

und

$$HBrO_3 + 5HBr = 3Br_2 + 3H_2O$$

sind darin untersucht worden und man gelangte schließlich zu folgender Tabelle der Halogen- und Halogensauerstoff-Potentiale:

	Volt		Volt		Volt
$ClO_3'-Cl_2$	1,81	$BrO_3'-Br_2$	1,764	$JO_3'-J_2$	1,454
$ClO_3'-Cl'$	1,79	$BrO_3'-Br'$	1,698	$JO_3'-J'$	1,362
Cl_2-Cl'	1,68	Br_2-Br'	1,372	J_2-J'	0,905

Die mittleren Werte sind durch die Lutherschen Ansätze berechnet, die auf der Beziehung zwischen der freien Energie verschiedener Oxydationsstufen fußen und im folgenden nochmals besprochen werden.

[1]) W. Nernst und J. Sand, Ztschr. f. phys. Chem. **48**. 600. 1904.
[2]) A. A. Jakowkin, Ztschr. f. phys. Chem. **29**. 613. 1899.
[3]) E. Müller, Ztschr. f. phys. Chem. **40**. 150. 1901.
[4]) V. Sammet, Ztschr. f. phys. Chem. **53**. 641. 1905.
[5]) R. Luther und V. Sammet, Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 293.
[6]) S. a. W. Bray, Ztschr. f. phys. Chem. **54**. 463.

Nach dem schon im thermodynamischen Teil besprochenen LUTHERschen Stufengesetz liegt die zur Oxydation eines Metalls zu der höchsten Oxydationsstufe nötige Potentialdifferenz immer zwischen der, die zur Überführung in die niederste, und der, die zu ihrer Überführung wieder in die höchste aufzuwenden ist. Die Schwierigkeit beim quantitativen Nachweis dieses Gesetzes liegt nur darin, daß man die Ionenkonzentrationen nicht ganz sicher bestimmen kann, denn, wie wir früher sahen, ist weder die Leitfähigkeit, noch die Gefrierpunktsmethode immer ein sicherer Führer.

LUTHER und WILSON[1]) haben indes wenigstens genähert den Satz beweisen können, indem sie die Oxydationsstufen des Kupfers in folgender Weise untersuchten.

Kupfer, in eine Cuprisalzlösung getaucht, lieferte das Potential der Überführung der niedersten Stufe (N) in die höchste (H):

$$Cu + 2e' = Cu^{\cdot\cdot} .$$

Die Cuprostufe in die Cupristufe überzuführen, verfuhren die Forscher so, daß sie eine mit festem Kupferchlorür überschichtete Kupferelektrode in eine mit dem Chlorür gesättigte Chloridlösung eintauchten und so den Potentialsprung der Reaktion

$$Cu + Cl' + e' = CuCl$$

maßen. Endlich wurde eine Platinelektrode in eine mit Kupferchlorür gesättigte Kupferchloridlösung eingesetzt. Der erstgemessene Potentialsprung fiel in der Tat zwischen die zwei letzteren, nahe wie die Theorie forderte.

Man kann LUTHERS Satz auch in anderer Form anwenden, wie jetzt an dem Übergang der Oxydationsstufen des Eisens gezeigt werden soll.

Für das Potential an der Elektrode

$$2\,F\,(+) + Fe = Fe^{++}$$

fand NEUMANN

$$+\,0{,}08 \text{ Volt.} \qquad N - M$$

Für die Elektrode

$$Fe^{++} - Fe^{+++} - Pt$$

beobachtete PETERS

$$-\,0{,}99 \text{ Volt.} \qquad M - H$$

Deshalb muß sich beim Zusammenbringen von Eisen mit Ferrisalz Ferrosalz bilden, denn der mittleren Oxydationsstufe ist ein höheres Oxydationspotential eigen als der höchsten. Die Berechnung ergibt den früheren Formeln entsprechend:

$$\frac{0{,}16 - 0{,}99}{3} = 0{,}28 \text{ Volt.}$$

Der Strom fließt also in dem Element, das sich aus den genannten Elektroden aufbaut, vom Eisen zum Platin. Da beim Kupfer die Cuprostufe von selbst in Metall und Cupristufe zerfällt, so muß hier der Strom umgekehrt fließen. Der Satz zeigt, daß man durch Oxydation des Kupfers zu Cuproionen zu einem stärkeren Reduktionsmittel, durch Reduktion der Cupriionen zu einem stärkeren Oxydationsmittel kommt, als die umgewandelte Substanz war.

Das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalls führt natürlich, wie schon erwähnt, zum Verschwinden der Potentialsprünge. ABEL[2]) hat diese Fragen eingehend behandelt.

Vom chemischen Standpunkt aus kann man mit FREDENHAGEN die Oxydationsmittel einteilen in drei Gruppen:

---

[1]) R. LUTHER und D. R. WILSON, Ztschr. f. phys. Chem. 34. 488. 1900.
[2]) E. ABEL, Ztschr. f. anorg. Chem. 26. 361. 1901.

1. Neutrale Moleküle gehen durch Aufnahme von Ladungen in Ionen über. Hierher gehören z. B. die Daniell-Ketten.

2. Die positive Ionenladung wächst. Z. B. Übergang von Ferro- in Ferrisalz.

3. Komplexe Ionen zerfallen und liefern dabei neue Ionen. Z. B. Zerfall des Permanganations.

4. Die Sulfid- und Superoxydelektroden.

Die Akkumulatoren lassen sich in gewisser Hinsicht ebenso als Oxydations-Reduktionsketten ansehen.

Taucht man eine Superoxydelektrode, z. B. MnO_2, in eine sehr verdünnte Alkalilösung ein, so darf man sie für den Anfang ansehen als eine in bezug auf das Kation reversible Elektrode. Sie sendet vierwertige Manganionen in die Lösung und man findet:

$$E = E_0 + \frac{R\vartheta}{4e'} \cdot \ln \frac{1}{(Mn^{''''})} \cdot$$

Ist L die Löslichkeit des Hydrats des Mangansuperoxyds im Wasser, so muß die Beziehung bestehen:

$$4^4 L^5 = (Mn^{''''})(OH')^4 \quad ,$$

und wenn man nun zur Eliminierung der Unbekannten zwei Elektroden in verschieden verdünnten Alkalilaugen einander gegenüberstellt, so findet man:

$$E = \frac{R\vartheta}{e'} \cdot \ln \frac{(OH')}{(OH')'} \quad .$$

Für gleiche Konzentrationsverhältnisse starker Basen muß man also immer dieselben elektromotorischen Kräfte finden. Das ist durch Towers[1]) Messungen bestätigt. Er gibt die E in Millivolt an für 14°:

(OH') : (OH')'	KOH	NaOH	$^1/_2Ba(OH)_2$	$^1/_2Sr(OH)_2$	$^1/_2Ca(OH)_2$
10: 20	15	14	—	—	—
20: 40	18	17	17	—	—
40: 80	17	17	18	17	—
80: 160	17	18	17	17	17
160: 320	18	17	19	17	18
320: 640	18	18	17	18	17
640: 1280	18	18	11	17	12
1280: 2560	17	18	9	18	10

In Ammoniak fanden sich für dieselben Konzentrationsverhältnisse die wegen der Dissoziationsbeeinflussung kleineren Zahlen: 9, 10, 11, 10, 11, 9, 10.

Ähnliche Verhältnisse bestehen, wie zu erwarten, auch bei den metallisch leitenden, schwerlöslichen Sulfiden. Bernfeld[2]) hat sie untersucht in Alkalisulfhydratlösungen. Stellt man in diesen Lösungen einer unangreifbaren Elektrode das betreffende Metall als Anode gegenüber, so erhält man ohne weiteres das Sulfid des Metalls in geeigneter Form. Hat man beispielsweise Bleisulfid, so sendet dieses Bleiionen in Lösung und man bekommt analog wie vorhin:

$$E = \frac{R\vartheta}{e'} \cdot ln \frac{(HS)}{(HS)'} \quad ,$$

wenn man zwei solche Sulfidelemente einander gegenüberstellt. Bernfeld ver-

[1]) O. F. Tower, Ztschr. f. phys. Chem. **18**. 17. 1895.
[2]) J. Bernfeld, Ztschr. f. phys. Chem. **25**. 46. 1898.

glich nun Lösungen, deren Anionenkonzentrationen sich verhielten wie 1 : 10, und mußte also erwarten, eine E.M.K. zu finden gleich:

0,058 Volt bei 17° .

In der Tat wurde mit Natriumsulfhydrat gefunden:

0,0576, 0,0536, 0,0549, 0,057, 0,0542 .

Ganz ähnliche Zahlen bekam BERNFELD mit Silbersulfid. Hier wies er auch durch Messung mit der Kalomelelektrode nach, daß die E.M.K. bei Änderung der Konzentrationen um eine Zehnerpotenz um den vorausberechneten Betrag von 0,058 Volt stieg, wenigstens recht angenähert:

(HS)	E	dE
1 n.	0,1781	
		0,0551
0,1 n.	0,1230	
		0,0540
0,01 n.	0,0690	

Man kann auch Ketten bauen vom Typus: Metall-Metalloxydlösung gesättigt an Oxyd-Sauerstoff (oder Halogenid-Halogen) und bekommt ihre E.M.K. entsprechend der Gleichung

$$E = \frac{R\vartheta}{4F} \cdot \ln \pi$$

worin π der Gleichgewichtsdruck des Zerfalls.[1]) E entspricht der Arbeit beim Übergang des Sauerstoffs von π auf Atmosphärendruck. Dieselben Überlegungen sind anzustellen, wenn man z. B. Platinoxyde als Elektroden hat (vgl. die höchst bemerkenswerten Arbeiten von L. WÖHLER, und man hat bekanntlich eben diese Vorgänge beigezogen, um die E.M.K. der Knallgaskette dort zu deuten, wo sie zu unmittelbaren Messungen der Wasserdampfdissoziation nicht paßte.[2])

5. Die Chromi-Chromat- und Mangano-Permanganatkette.

Die Chromi-Chromatkette fand schon Besprechung. Die Permanganatkette entspräche der Reaktion:

$$MnO_4' + 8H^{\cdot} + 5F(-) = Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O$$

und die E.M.K. muß sein:

$$E = E_0 + \frac{R\vartheta}{5F} \cdot \ln \frac{(MnO_4')(H^{\cdot})^8}{(Mn^{\cdot\cdot})(H_2O)^4}$$

Die „Konzentration" des Wassers ist unbekannt, wird dem Dampfdruck proportional sein im Bereich verdünnter Lösungen.

---

[1]) V. ROTHMUND, Ztschr. f. phys. Chem. **31**. 69. 1899. — G. N. LEWIS, ebenda **55**. 449. 1906. — A. J. ALLMAND, Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 254. 1910. Anwendung auf die Reaktion $2MnO_2 = 2MnO + O_2$ s. O. SACKUR und E. FRITZMANN, Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 842. 1909.

[2]) Über Löslichkeit von Sulfiden s. a. O. WEIGEL, Nachr. d. K. Ges. d. W. Göttingen, Dez. 1906; Ztschr. f. phys. Chem. **58**. 293. Ferner J. KNOX, Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 477. 1906. — P. P. LEBEDEW, Ztschr. f. Elektrochem. **18**. 891. 1912. Potentiale von MnO_2 und PbO_2 in wässerigen und nichtwässerigen Lösungsmitteln siehe L. KAHLENBERG und A. S. MC DANIEL, Trans. Amer. Electr. Soc. **9**. 365. — A. MAZZUCCHELLI und C. BARBERO, Atti d. R. Acc. d. Linc. Roma (5) **15**. 35. 109. — W. HAEHNEL, Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 834. 1909 (MnO_2-Potential).

6. Die Urano-Uranylkette.

Von LUTHER und MICHIE[1]) untersucht, ergab $E_{0c} = +0{,}136$ Volt und gehorchte der Gleichung:

$$E = E_0 + \frac{R\vartheta}{2F} \cdot ln \frac{(UO_2^{\cdot\cdot})(H^{\cdot})^4}{(U^{\cdot\cdot\cdot\cdot})}$$

Daher ist der stromliefernde Vorgang:

$$UO_2^{\cdot\cdot} + 4H^{\cdot} + 2F(-) = U^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2H_2O \quad .$$

7. Die Ammonium-Ammoniakkette.

Eine Ammoniumamalgamelektrode hat zuerst LE BLANC[2]) gebaut. SLADE bestimmte das Normalpotential der Ammoniumelektrode[3]), indem er Platinelektroden mit NH_3-haltigem Wasserstoff umgab und fand, daß man nach der Formel:

$$E = E_0 + \frac{R\vartheta}{F} \cdot ln \frac{(NH^{\cdot})}{(NH_3)\sqrt{H_2}}$$

Konstante für E_0 erhält und zwar bei BRIGGSschen Logarithmen für 25° −0,486 Volt, unabhängig von den Konzentrationen von NH_3 oder $NH_4^{\cdot}$.

8. Die Affinität kristalliner Umwandlungen.

Wir haben sie schon bei den Normalelementen rein thermodynamisch behandelt und auch der Umwandlungen, die VAN T'HOFF, COHEN und BREDIG untersuchten, gedacht. Es liegen auch noch andere Untersuchungen vor. Eine Reihe wertvoller Untersuchungen über Affinität kristalliner Umwandlungen verdankt man J. N. BRÖNSTED[5]).

Um die Reaktion

$$NH_4Cl_{kr} + 2PbCl_{2kr} = NH_4Cl \cdot 2PbCl_{2kr}$$

zu messen, baut man das Doppelelement:

$$\underset{\text{in ges. Lösung}}{Pb \,/\, PbCl_{2kr} \,/\, Hg_2Cl_2, Hg} - \underset{\text{in ges. Lösung}}{Hg, Hg_2Cl_2 \,/\, NH_4Cl \cdot 2PbCl_{2kr} \,/\, PbNH_4Cl_{kr}}$$

Im ersten Element bildet sich $PbCl_2$, im zweiten Ammoniumbleichlorid und die Differenz beider ist die Bildungsarbeit von letzterem aus fertigem $PbCl_2$ und NH_4Cl. Die Analogie solchen Verfahrens zum thermochemischen Verfahren bei Wärmetönungsbestimmung. Man ändert dementsprechend die E.M.K. des genannten Elements nicht, wenn man die Pb-Elektrode mit einer Ammoniumelektrode vertauscht. Denn die stromliefernde Reaktion in der Doppelkette ist dieselbe.

Die Umsetzung

$$2KCl_{kr} + Na_2SO_{4kr} = 2NaCl_{kr} + K_2SO_{4kr}$$

---

[1]) R. LUTHER und A. C. MICHIE, Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 826. 1908.

[2]) M. LE BLANC, Ztschr. f. phys. Chem. **5**. 467. 1890. S. a. A. COEHN, Ztschr. f. anorg. Chem. **25**. 430. 1900.

[3]) R. E. SLADE, Journ. Chem. Soc. **99**. 1944. 1911.

[4]) Vgl. auch J. N. BRÖNSTED, l. c.

[5]) J. N. BRÖNSTED, Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr. (7) II. 3. 1904; Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 841. 1911; Ztschr. f. phys. Chem. **55**. 370; **56**. 645. 1906; **64**. 641. 1908; **77**. 129. 315. 1911; **78**. 284. 1911; **80**. 206. 1912; **82**. 621. 1913; **88**. 479. 1914.

mißt man grundsätzlich in gleicher Weise mit Cl- und SO_4-Elektroden:

$$Cl \,/\, NaCl_{kr}, Na_2SO_{4kr} \,/\, SO_4 - SO_4 \,/\, KCl_{kr}, K_2SO_{4kr} \,/\, Cl$$
in ges. Lösung — in ges. Lösung

Vertauscht man die Elektroden mit Na- und K-Elektroden (z. B. dritter Art), so muß man die Chloride im einen, die Sulfate im anderen Element haben und ändert damit die E.M.K. nicht. Übrigens kann hier eine Änderung auf Doppelsalzbildung hinweisen, auf die dabei zu achten ist.

Man kann jedoch auch Elektroden nehmen, die von der Zusammensetzung der Salze nicht abhängen durch Zusatz einer „Additionskomponente". So läßt sich die Affinität der Doppelumsetzung

$$KNO_{3kr} + NaClO_{3kr} = KClO_{3kr} + NaNO_{3kr}$$

messen durch die E.M.K. der Kette:

	KNO_{3kr}		$KClO_{3kr}$	
	$NaNO_{3kr}$		$NaClO_{3kr}$	
Pb	$NaCl_{kr}$	Hg_2Cl_2, Hg-Hg, Hg_2Cl_2	$NaCl_{kr}$	Pb
	$2PbCl_2 \cdot KCl$		$2PbCl_2 \cdot KCl$	
	u. ges. Lösung		u. ges. Lösung	

Betätigung der beiden Teilketten liefert mit 4F

$$2Pb + 2Hg_2Cl_2 + KNO_3 + NaCl = 2PbCl_2 \cdot KCl + NaNO_3 + 4Hg$$
$$2Pb + 2Hg_2Cl_2 + KClO_3 + NaCl = 2PbCl_2 \cdot KCl + NaClO_3 + 4Hg$$

Die Differenz ist also der gesuchte Vorgang. KCl ist hier die Additionskomponente, indem es sich an das an der Elektrode tätige $PbCl_2$ anlagert. Damit man es zusetzen kann, muß NaCl zugegen sein. Es ist klar, daß man so auch Umsetzungen von Nichtelektrolyten elektromotorisch wirksam machen kann.

Solche Koppelung von Vorgängen, deren nutzbare Arbeit man zu kennen wünscht, mit anderen stromliefernden Reaktionen, z. B. Oxydations-Reduktionsvorgängen, hat Luther[1]) vorgeschlagen. So kann man z. B. zwei Knallgasketten gegeneinander schalten, eine mit reinem Lösungsmittel, die andere mit gesättigter Lösung, und mißt dabei unmittelbar die Arbeitsleistung der Auflösung.

9. Brennstoffketten.

Siehe erster Abschnitt dieses Teils: Galvanische Elemente.[2]) Es handelt sich hier vorwiegend um technische Fragen, die mit der Theorie der E.M.K. wenig zu tun haben.

Eine der wesentlichsten Arbeiten auf dem Gebiet haben Haber und Bruner[3] durchgeführt; sie erbrachten den Nachweis, daß im Jacques-Element eine Knallgaskette vorliegt, wobei die Eisenelektrode unter Mithilfe des Manganats in der Schmelze das Potential des Luftsauerstoffs annimmt, während an der Kohleelektrode Wasserstoff frei wird durch die chemischen Vorgänge in der Schmelze.[4])

Soweit es sich bei den Brennstoffketten um Gasketten handelt, und solche haben ja weniger schlechte Aussichten als andere, ist die Vorausbestimmung ihrer E.M.K. aus rein thermischen Angaben wichtig, und damit kehren wir zu der

---

[1]) R. Luther, Ztschr. f. Elektrochem. 8. 493. 1902; Hand- u. Hilfsbuch. III. Aufl. 450. 1910.

[2]) Vgl. auch R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze. III. S. 147 ff., ferner die Übersicht der Patente in der Ztschr. f. Elektrochem. — J. Taitelbaum, Ztschr. f. Elektrochem. 16. 286. 1910. — E. Baur, ebenda 300.

[3]) F. Haber und L. Bruner, Ztschr. f. Elektrochem. 10. 697. 1904.

[4]) S. a. P. Bechterew, Ztschr. f. Elektrochem. 17. 851. 1911. — E. Baur und H. Ehrenberg, ebenda 18. 1002. 1912.

chemischen Frage nach dem richtigen Potential der Knallgaskette und nach der Richtigkeit des Nernstschen Theorems und der Theorie der Gasreaktionen von Trautz zurück.

Weitere Literatur über Oxydations- und Reduktions-Potentiale, Chemische Ketten u. dgl.

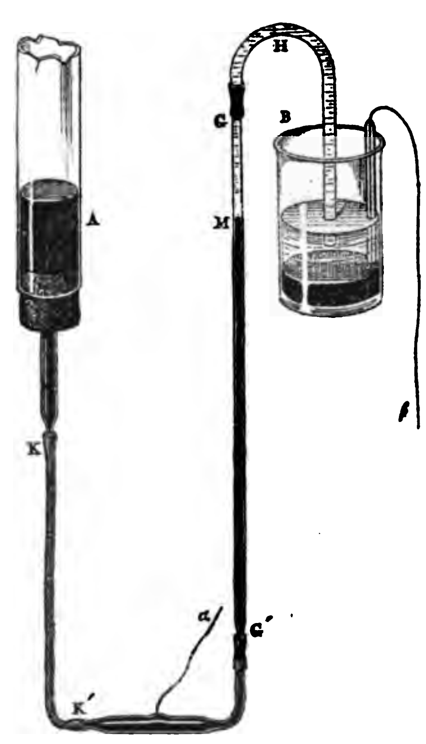
R. Abegg und J. F. Spencer, Ztschr. f. anorg. Chem. **44.** 379. 1905 (Wertigkeitsstufen von Tl, Oxydationspotential von Sauerstoff). — J. Shukoff, Ber. **38.** 2691. 1905 (Potential von Metallen in Lösungen metallorganischer Verbindungen). — F. Böricke, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 57. 1901; Dissert., Dresden 1904 (Brom-Potential). — G. Carrara und L. d'Agostini, Gazz. chim. **35.** I. 132 (Potentialsprünge von Metallen in Lösungen ihrer Salze in Wasser und CH_3OH) 1905. — Kritik von O. Sackur darüber, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 387. 1905. — F. W. Küster, Ztschr. f. anorg. Chem. **44.** 430.) 1905 (Sulfid- und Polysulfidpotentiale). — J. Zedner, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 809 (NiO-Potential gegen 10°/₀ Zn-Amalgam). — H. v. Steinwehr, Ztschr. f. Instrkde. **25.** 205 (Korngröße von Hg_2SO_4, Einfluß auf E. M. K.) 1905. — H. Schäfer, Ztschr. f. anorg. Chem. **45.** 293 (Elektroaffinität des Oxalations) 1905. — A. Mazzucchelli, Gazz. chim. **35.** 1. 417. 1905. Referat von Chilesotti, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 882. 1905 (Potential der Chromosalze). — N. Schoorl, Rec. trav. P. B. **24.** 325 (Allgemeines über Oxydation und Reduktion) 1905. — H. Perkins Cady, Journ. phys. Chem. **9.** 477 (Konzentrationsketten in flüss. NH_3) 1905. — M. de K. Thompson, Journ. Amer. Chem. Soc. **28.** 731 (Berechnungen der freien Energie von O- und Halogen-Verbindungen aus E. M. K.) 1906. — F. Dolezalek und K. Finckh, Ztschr. f. anorg. Chem. **51.** 320. 1906 (Löslichkeit und Oxydationspotential von Plumbisulfat, und Plumbioxyd). — A. C. Cunning und R. Abegg, Ztschr. f. Elektrochem. **13.** 19. 1907; Trans. Far. Soc., Nov. 1906 (Plumbo-Plumbi-Oxydationspotential). — L. Marino, Gazz. chim. **35.** II. 193. 1905; Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 184. 1906 (Analogie von Mo und Cr). — A. Bringhenti, Gazz. chim. **36.** I. 187. 1906 (Katalyse und E. M. K.). — R. Abegg und W. Maitland, Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 263. 1906 (Jod- und Ferro-Ferri-Potential); s. a. Smale, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 590. 1894; F. W. Küster und F. Crotogino, Ztschr. f. anorg. Chem. **23.** 87; **24.** 247. 1900; K. Seubert und A. Dorrer, Ztschr. f. anorg. Chem. **5.** 411. 1894. — H. Pick und R. Abegg, Ztschr. f. anorg. Chem. **51.** 1. 1906. H. Pick, Dissert., Breslau 1906 (NO_2' und sein Gleichgewicht mit NO_3' und NO). — S. E. Sheppard, Journ. Chem. Soc. **89.** 530. 1906 (Reduktionspotential alkalischer Entwickler); s. a. R. Abegg, Eders Jahrb. f. Photogr. 1. 1904. — R. Abegg und A. C. Cunning, Ztschr. f. Elektrochem. **13.** 362. 1906 ($Pb^{····}$). — R. Abegg, Ztschr. f. Elektrochem. **13.** 440. 1907 (NO_2'—NO_2). — W. D. Bancroft, Journ. Phys. Chem. **12.** 75. 1908 (Frage nach der Polarität der Bindungen). — E. Baur, Ztschr. f. phys. Chem. **63.** 683. 1908 (Modell der CO_2-Assimilation und Oxalatpotential). — Pissarjewski und Scheljapin, Journ. d. Russ. Phys. Chem. Ges. **41.** I. 795. 1908 (Freie Energie von 2 KCN + AgBr in verschiedenen Lösungsmitteln). — A. J. Allmand, Journ. Chem. Soc. **95.** II. 2151. 1908 ($Cu(OH)_2$ und CuOH). — G. Bodländer und O. Storbeck, Ztschr. f. anorg. Chem. **31.** 458. 1902. — G. Poma, Atti d. R. Acc. Linc. (5). **18.** I. 192. 1909 ($Cu^{··}$—$Cu^{·}$). — Wo. Haehnel, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 834; Dissert., Breslau 1909 (MnO_2). — J. Neustadt und R. Abegg, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 264. 1909 (Potentiale in nichtwässerigen Lösungsmitteln). — K. Jellinek, Ztschr. f. phys. Chem. **71.** 513. 1910 (Argento-Argenti-Gleichgewicht). — E. Müller, Ztschr. f. phys. Chem. **88.** 46. 1914 (Ferro-Ferricyanid). — A. Fischer, Ztschr. f. anorg. Chem., **81.** 170. 1913 (Cr-Gruppe). — K. Jellinek, Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 157. 1911 (Hydrosulfit). — R. Schildbach, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 967. 1910 (Co). — J. Neustadt, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 866. 1910 (Halogenpotentiale in Alkoholen). — R. Abegg und J. Neustadt, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 264. 1909 (Potentiale in nichtwässerigen Lösungsmitteln). — A. J. Allmand, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 254 (Hg-Oxyde) 1909. — F. Foerster und V. Herold, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 461. 1910 (Eisenakkumulator). — F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 599. 1910 (Stanno-Stanni-Kette). — P. Pfeiffer, Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 990. 1911 (Chem. Theorie von Daniellketten). — O. Sackur und W. Taegener, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 718. 1912 (Manganat und Permanganat).

Die kapillarelektrischen Erscheinungen und Einzelpotentiale.

Zur Bestimmung der Einzelpotentiale als von Grenzflächenerscheinungen geht man aus von den kapillarelektrischen Phänomenen, d. h. von der Änderung, welche Oberflächen durch elektrische Beladung erfahren. Daß solche Änderungen eintreten müssen und daß sie sich in einer Verringerung der Oberflächenspannung

äußern müssen, versteht sich, weil die auf die Oberfläche gebrachten Ladungen infolge ihrer gegenseitigen Abstoßungskräfte die Oberfläche zu dehnen suchen. Man pflegt dies zu veranschaulichen, indem man einen Quecksilbertropfen auf-ladet und dabei die Abnahme seiner Krümmung zeigt oder durch die Vergrößerung einer Seifenblase durch Aufladung. Elektrostatische Aufladung läßt jedoch keine großen elektrischen Flächendichten erzielen, so daß sie nicht entfernt die Bearbeitung erfahren haben wie die von selbst an Grenzflächen auftretenden Ladungen der Doppelschichten, die die Oberflächenspannung weit mehr zu verändern pflegen und die den Forschungsgegenstand im Gebiet der Elektrokapillarität ausmachen.

Die Eigenschaften der dünnen Schichten, die die Begrenzung zweier Phasen darstellen, lassen sich im allgemeinen nur schwer und wenig genau untersuchen. Eine Ausnahme davon bilden in gewisser Hinsicht gerade die elektrischen Erscheinungen an den Grenzschichten und auch deshalb sind sie von so hoher Wichtigkeit. Freilich scheiden die Grenzen zwischen Gasen und Flüssigkeiten und die zwischen festen Körpern und Gasen sowie die zwischen verschiedenen festen Körpern darin so ziemlich aus und es bleiben als schwer untersuchbar die Grenzeigenschaften fest-flüssig und als noch am meisten zugänglich die Eigenschaften der Grenzfläche flüssig-flüssig. Daß hier gerade die Grenzfläche zwischen Quecksilber oder Amalgamen und nichtmetallischen leitenden Lösungen am meisten und besten behandelt wurde, versteht sich angesichts der Schwierigkeiten von selbst, die einer Untersuchung geschmolzener Metalle[1]), wegen der hohen Temperatur und einer Messung an Flüssigkeitspaaren entgegenstehen, die aus ineinander löslichen Stoffen bestehen. Die Aufgabe besteht darin, die Potentialdifferenz an der genannten Grenzfläche zu bestimmen, ihre Abhängigkeit von den variierbaren Parametern quantitativ festzustellen und theoretisch einheitlich zu deuten. Insbesondere auch darin, zu ermitteln, unter welchen Bedingungen die Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung gleich Null wird. Das ist die Bestimmung des absoluten Nullpunkts des Potentials. Nach NERNSTS Auffassung müßte an diesem Punkt elektrolytischer Lösungsdruck des Metalls und osmotischer Druck seiner Ionen identische Werte haben. Die Absolutwerte der Lösungsdrucke aber dürften interessante Beziehungen untereinander und mit anderen Größen zeigen.



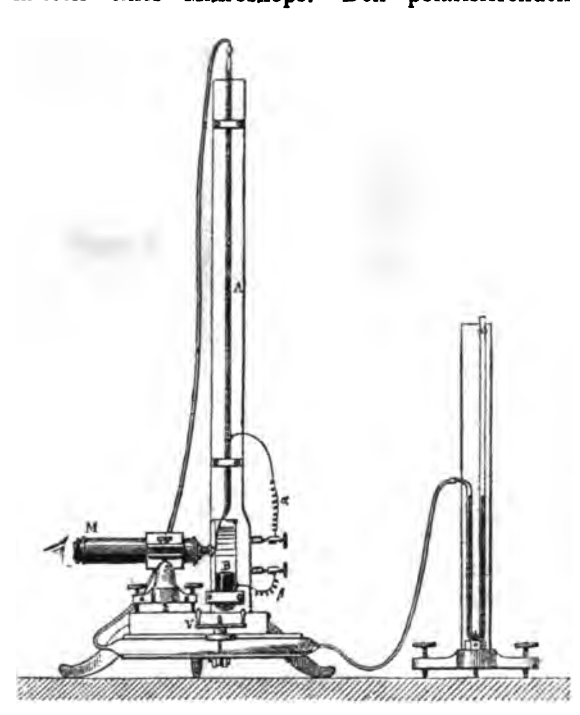
Figur 203.

Die Formänderung von Quecksilbertropfen unter dem Einfluß elektrischer Aufladung ist schon vor mehr als einem Jahrhundert beobachtet worden anläßlich der Elektrolyse mit Quecksilberelektroden.[2]) Gesetzmäßigkeit und Wichtigkeit dieser Erscheinungen erkannte zuerst G. LIPPMANN, und ihm verdankt man

[1]) Siehe A. W. VINING, Ann. chim. phys. (8) 9. 272. 1905. Geschmolzenes Zinn und leichtflüssige Legierungen im Kapillarelektrometer.

[2]) Siehe auch L. GRAETZ, Inaug.-Diss. Breslau 1879.

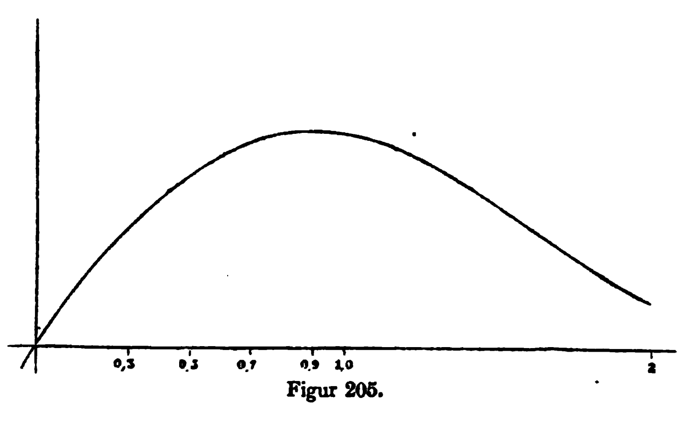
die ersten Hilfsmittel zur quantitativen Untersuchung. Es handelt sich dabei stets um die Kombination einer relativ sehr großen Quecksilberoberfläche mit einer kleinen. Man kann solche mittels des Fig. 203 gezeichneten Apparats herstellen. In der Kapillare bei *M* liegt der kleine Meniskus, verbunden durch eine Säule eines Elektrolyten *H* mit der großen Quecksilberfläche im Gefäß *B*. Die Kuppe *M* und der Spiegel bei *A* werden im allgemeinen wegen der Kapillardepression verschieden hoch liegen und diese Höhendifferenz ändert sich stetig mit der Höhe der zwischen α und β angelegten Spannungsdifferenz. Da das Querschnittverhältnis von *A* zu *M* sehr groß gewählt werden kann, so kann man erreichen, daß man nur bei *M* abzulesen hat. Das geschieht beispielsweise mittels eines Mikroskops. Den polarisierenden Strom wählt man, um Verschmierung und mangelhafte Beweglichkeit des kapillaren Quecksilbers zu vermeiden, so, daß dieses Kathode wird. Ist der Strom schwach genug, so wird überhaupt nur an dieser kleinen Oberfläche eine merkliche Polarisation zustandekommen. Wählt man z. B. als Elektrolyt, wie das in dem auf derselben Grundlage ruhenden Kapillarelektrometer geschieht, verdünnte Schwefelsäure, so erhält man bei steigender kathodischer Polarisation der Kuppe zuerst ein Sinken der Kuppe. Die Oberflächenspannung steigt also und dies Wachstum nimmt bei wachsender Potentialdifferenz, die man anlegt, schnell ab, bis auf Null, um bei weiterer Erhöhung des angelegten Potentials einem Sinken Platz zu machen, das anfangs symmetrisch zum Anstieg erfolgt, dann aber im allgemeinen abflacht. Das Quecksilber steigt also dann wieder bei unserer Anordnung. Hat man endlich so hohe Spannungen angelegt, daß der Elektrolyt unter Abscheidung von Wasserstoff zersetzt wird, so werden die einfachen Gesetzmäßigkeiten durch das Auftreten des Gases an der Grenzfläche unerkennbar. Da die Oberflächenspannung gegen selbst sehr kleine Änderungen des Potentials sehr empfindlich ist, so hat man sie zur Konstruktion des Lippmannschen Kapillarelektrometers benutzt (Fig. 204). Im Prinzip ist es der vorigen Anordnung vollkommen gleich, bloß mißt man nicht bei veränderlicher Höhe des kapillaren Quecksilbers, sondern bringt die Kuppe durch Gegenschaltung eines geeigneten, fein regulierbaren Überdrucks stets wieder genau auf die ursprüngliche, durch einen Nullstrich im Beobachtungsmikroskop feststellbare Höhe. Das ist deshalb weit genauer, weil man so stets mit denselben Krümmungsverhältnissen des Rohrs rechnen darf, welches das Metall enthält. Man mißt dann an einem Hilfsmanometer den erforderlich gewesenen Kompensationsdruck. Man kann bei sehr feiner Kapillare noch Spannungsänderungen von 0,1 Millivolt messen. Dabei läßt sich die Kuppe in der Kapillare stehend, wie bei der vorigen Abbildung, oder hängend, wie in



Figur 204.

Fig. 204, benutzen oder auch wagrecht legen. Man kann auch bei der Messung die Nullmethode einigermaßen durchbrechen, wenn man, wie im letztgenannten Fall, und immer bei zylindrischer Kapillare zuerst bis auf die Wirkung von rund 20 Millivolt die Verschiebung durch Änderung des äußeren Drucks kompensiert und den letzten Spannungsbetrag mittels einer mikroskopischen Skala schätzt. Denn unterhalb 20 Millivolt sind die Spannungen den Ausschlägen recht angenähert proportional. In der Mehrzahl der Fälle jedoch pflegt man das Kapillarelektrometer überhaupt als Nullinstrument zu benutzen und nicht die Oberflächenspannung durch Überdruck, sondern die polarisierende E.M.K. durch eine gegengerichtete E.M.K. zu kompensieren. Das Instrument läßt sich selbstverständlich nur dann brauchen, wenn es im Ruhezustand immer in sich kurz geschlossen aufbewahrt wird, so daß die beiden Quecksilberflächen nicht von sich aus schon eine veränderliche Lage haben und auch nur dann, wenn die recht große elektrostatische Kapazität nicht stört. Andernfalls muß man die üblichen elektrostatischen Elektrometer vorziehen.

Mißt man durch Wägung von Tropfen die Oberflächenspannung von Quecksilber gegen Lösungen, so findet man, obwohl schwieriger, ganz dasselbe Ergebnis: Die Oberflächenspannung des Quecksilbers geht mit steigender kathodischer Polarisation ungefähr mit Parabelform durch ein Maximum und fällt dann langsamer ab. Die Formen der Kurven, wie sie LIPPMANN (Fig. 205) und PASCHEN (Fig. 206 S. 670) erhielten bei der Kapillarmethode, werden auch auf diesem Weg wiedergefunden.



Figur 205.

Endlich kann man den Krümmungsradius eines Quecksilbertropfens in einer Lösung (KÖNIG) messen oder die Methode der schwingenden Strahlen anwenden, mit deren Hilfe G. MEYER wertvolle Messungen durchgeführt hat.

Experimentell und theoretisch hat LIPPMANN[1]) hier die Bahn gebrochen. Er stellte die beiden Sätze auf:

1. Die Kapillarkonstante der Trennungsfläche zwischen Quecksilber und verdünnter Schwefelsäure ist eine Funktion der an dieser Fläche bestehenden elektrischen Differenz.

2. Wenn man durch mechanische Mittel eine Flüssigkeitsoberfläche ändert, so ändert sich die elektrische Differenz dieser Oberfläche in solchem Sinn, daß die nach dem ersten Gesetz entwickelte Kapillarkonstante der Fortsetzung der Bewegung widerstrebt.

Zur qualitativen Begründung dieses zweiten Gesetzes konstruierte LIPPMANN die Tropfelektrode. Er ließ einen Quecksilberstrahl in verdünnte Säure einfließen und erhielt einen Strom im Sinn dieses Strahls nach der ruhenden Quecksilberfläche hin gerichtet.

LIPPMANN ist der Begründer der Kondensatortheorie der Elektrokapillarität. Der polarisierende Strom ist nach ihm nur Ladungsstrom und stellt nur die Doppelschicht her zwischen Quecksilber und Elektrolyt. Nennt man,

[1]) C. LIPPMANN, Pogg. Ann. 149. 547. 1873; Ann. chim. phys. (5) 5. 494. 1875; 12. 265. 1877.

wie üblich, γ die Oberflächenspannung, h die Flächendichte der Elektrizität an der Doppelschicht und E die angelegte Spannung, so findet Lippmann mittels eines thermodynamischen Kreisprozesses die Gleichung:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial E} = + h \quad .$$

Und daraus folgt sofort, daß beim absoluten Nullpunkt des Potentials die Oberflächenspannung an der Grenze zwischen den beiden Phasen ihr Maximum haben muß.

v. Helmholtz[1]) hat die Lippmannsche Theorie ausgebaut in einer Form der wir uns jetzt zuwenden wollen. Die Kapazität der Doppelschicht, die auch hier als Kondensator aufgefaßt wird, muß wegen der ungefähr molekularen Dicke jedenfalls sehr groß sein. Betrachtet man jetzt eine kleine Quecksilberoberfläche von der Größe s, die einer großen gegenübersteht und gegen sie mit dem Potentialunterschied E kathodisch polarisiert wird. Dann hängt bei ausreichender Größe der großen Oberfläche deren Zustand nicht ab von E. Beim Transport der Elektrizitätsmenge de' zur kleinen Fläche wird ein Energieaufwand dU nötig sein von der Form.

$$dU = E de' + \gamma ds \quad .$$

Figur 206.

Lippmann hat die Gleichung aufgestellt:

$$de' = X ds + s \cdot \frac{\partial X}{\partial E} \cdot dE \quad ,$$

deren Verbindung mit der vorigen wegen der vollkommenen Umkehrbarkeit aller betrachteten Vorgänge ein vollständiges Differential sein muß:

$$dU = (XE + \gamma) ds + Es \cdot \frac{\partial X}{\partial E} \cdot dE \quad .$$

Daher muß gelten:

$$\frac{\partial U}{\partial s} = XE + \gamma \quad \text{und} \quad \frac{\partial U}{\partial E} = Es \cdot \frac{\partial X}{\partial E} \quad .$$

Differentiation der ersten Gleichung nach E, der zweiten nach s und Subtraktion der erhaltenen Ausdrücke ergibt:

$$- X = \frac{\partial \gamma}{\partial E}$$

Das ist die oben vorweggenommene Lippmannsche Gleichung, wenn man $-X = h$ setzt. Ist die Flächendichte an der großen Elektrode, woran das Potential P_0 herrscht, gleich h_0 und an der kleinen Elektrode mit P gleich h,

[1]) H. v. Helmholtz, Wiss. Abh. I. 925.

ist die Schichtdicke der Doppelschicht D, so ergibt die Elektrizitätslehre, falls noch das Potential der Lösung mit P' angesetzt wird:

$$P_0 - P' = 4\pi h_0 D$$
$$P - P' = 4\pi h D$$

also

$$E = 4\pi D (h_0 - h)$$

Bei polarisierbaren Elektroden ändert de' die Doppelschichten, so daß man erhält:

$$de' = -d(sh) = -h ds - s \cdot \frac{\partial h}{\partial E} \cdot dE$$

Damit hat man die Deutung der LIPPMANNschen Größe X erhalten:

$$h = -X = \frac{\partial \gamma}{\partial E}$$

Beim Maximum der Oberflächenspannung wird dieser Bruch gleich Null und die Potentialdifferenz an der kleinen Elektrode ist dann auch Null. Man hätte also nur die Potentialdifferenz zu messen, bei der die Oberflächenspannung eben ein Maximum wird, um den absoluten Nullpunkt des Potentials feststellen zu können. Denn diese Potentialdifferenz muß entgegengesetzt gleich sein der zwischen dem Quecksilber und der betreffenden Lösung von Natur herrschenden. Kennt man aber einen einzigen solchen Potentialsprung, so kann man wegen der Additivität der Potentialsprünge in galvanischen Kombinationen alle berechnen.

Wenn man eine konstante Kapazität annimmt, müßte nach diesen Ansätzen die Gestalt der Kurve, die man durch Auftragen der Oberflächenspannung gegen das angelegte Potentialgefälle erhält, wie Integration der LIPPMANNschen Gleichung lehrt, nach:

$$\gamma = \gamma_{max} - \frac{C}{2} \cdot E^2 \quad ,$$

wo C die Kapazität des durch die Doppelschicht vorgestellten Kondensators ist, eine Parabel sein, die symmetrisch zum Maximum liegt.

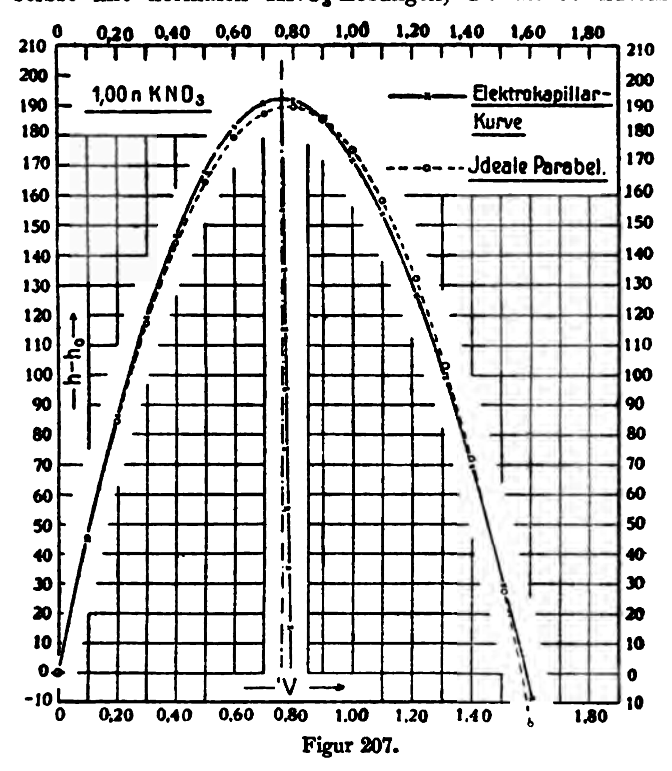
BICHAT und BLONDLOT[1]) haben nun mit dieser Methode Messungen ausgeführt, aber sie wurden dabei durch ihre Nachteile an der Gewinnung genauer oder einfacher Ergebnisse verhindert. Denn in manchen Lösungen, wie Kupfersulfat, bekommt man eine fast unbewegliche Quecksilberkuppe und auch wo dies nicht stört, da ist doch immer, schon der Theorie nach, die Messung am ungenauesten gerade am wichtigsten Punkt, am Maximum. Zahlreiche andere Messungen sind durchgeführt worden, aber keine ergab die ideale, von der Theorie geforderte Parabel, bis KRÜGER und KRUMREICH[2]) einen Elektrolyten auffanden, der bis auf wenige Prozent genau die ideale Parabel (Fig. 207) ergibt, Kaliumnitrat und verdünnte Merkuronitratlösung. Wegen der Wichtigkeit dieses einfachen Falls wird der Inhalt der Arbeit hier kurz wiedergegeben, soweit er hier schon in Betracht kommt.

Als Kapillarelektrometer diente der Hauptsache nach das von S. W. J. SMITH[3]). Der Ausschlag des kapillaren Quecksilbers wurde durch Druckerhöhung im Steigrohr kompensiert. Schon PASCHEN[4]) hatte gefunden, daß man bei Merkuronitratlösung am Meniskus in einer 3 mm weiten Kapillare überhaupt keine Polarisation mehr bekam. KRÜGER und KRUMREICH verwendeten daher eine sehr enge

---

1) E. BICHAT und R. BLONDLOT, Compt. rend. 100. 791. 1885.
2) F. KRÜGER und H. KRUMREICH, Ztschr. f. Elektrochem. 19. 617. 1913.
3) S. W. J. SMITH, Ztschr. f. phys. Chem. 32. 452. 1900.
4) F. PASCHEN, Wied. Ann. 39. 55. 1890.

Kapillare und drängten damit Diffusion und Depolarisation so weit zurück, daß selbst mit normalen KNO_3-Lösungen, die an Merkuronitrat 0,1 normal waren, noch die Elektrokapillarkurve aufgenommen werden konnte. Der Durchmesser der Kapillare betrug nach Messung mit dem Mikroskop 13 μ. Anfangs wurde überhaupt ohne Merkuronitratzusatz gearbeitet und trotzdem fanden sich mit normalen KNO_3-Lösungen bei zwei verschiedenen Versuchen gut übereinstimmende Potentialdifferenzen für das Maximum der Oberflächenspannung, nämlich 0,777 Volt bei 20,7° und 0,762 Volt bei 20,2°. Die durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs in Lösung gegangene Menge Quecksilber und der Hydrolysierungsgrad des entstehenden Salzes sind also genügend genau reproduzierbar. In der folgenden Tabelle bedeutet V die angelegte Potentialdifferenz und H die Zunahme der Quecksilberdruckhöhe in Millimetern, die der Änderung der Oberflächenspannung proportional ist.



Figur 207.

Elektrokapillarkurve in 1,00 normaler KNO_3-Lösung bei 20,2°
(nach F. KRÜGER und H. KRUMREICH).

V	H	V	H	V	H	V	H
0,000	0,0	0,500	167,6	0,900	185,7		
0,100	44,7	0,600	182,9	1,000	171,6	1,400	69,9
0,200	86,1	0,700	190,6	1,100	153,2	1,508	29,5
0,300	119,2	0,800	191,4	1,214	126,6	1,602	−8,4
0,400	146,3			1,312	98,9		

Um V in die integrierte LIPPMANNsche Gleichung einzuführen, setzt man:

$$E = E_0 - V.$$

Darin ist E_0 die natürliche Potentialdifferenz und E die Spannung, vom Maximum der Oberflächenspannung als Nullpunkt gerechnet. Da $\gamma = \gamma_0$ für $V = 0$, so ergibt die Rechnung:

$$\gamma - \gamma_0 = C E_0 V - \frac{C}{2} \cdot V^2 \quad .$$

Da die Oberflächenspannung proportional ist der Druckhöhe H, also:

$$H \cdot k = \gamma$$

so wird:

$$H = \frac{(CE_0)}{k} V - \frac{(C)}{2k} V^2 \quad .$$

Aus den gemessenen Werten für V wurde die am besten sich anschmiegende Parabel nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet und damit erhalten:

$$H = 484{,}0 \cdot V - 308{,}8 \cdot V^2 \quad .$$

Den Vergleich zwischen Beobachtung und Berechnung zeigt die folgende Tabelle:

V beobachtet	H beobachtet	H berechnet	Differenz	Gesamte Druckhöhe beobachtet	Differenz in Prozenten
0,000	0,0	—	—	815,0	—
0,100	44,7	45,3	+0,6	859,7	0,7
0,200	86,1	84,5	−1,6	901,1	1,8
0,300	119,2	117,4	−1,8	934,2	1,9
0,400	146,3	144,2	−2,1	961,3	2,2
0,500	167,6	164,8	−2,8	982,6	2,9
0,600	182,9	179,2	−3,7	997,9	3,7
0,700	190,6	187,5	−3,1	1005,6	3,1
0,800	191,4	189,6	−1,8	1006,4	1,8
0,900	185,7	185,5	−0,2	1000,7	0,2
1,000	171,6	175,2	+3,6	986,6	3,6
1,100	153,2	158,7	+5,5	968,2	5,7
1,214	126,6	132,4	+5,8	941,6	6,2
1,312	98,9	103,4	+4,5	913,9	4,9
1,400	69,9	72,3	+2,4	884,9	2,7
1,508	29,5	27,6	−1,9	844,5	2,3
1,602	−8,4	−17,2	−8,8	806,6	11,0

Der Anschluß an die Parabel ist also zwar sehr genau, aber es besteht noch immer ein merklicher symmetrischer Gang. Die Kurve ist noch immer, wie auch sonst, nur in fast verschwindend geringem Maß steiler im Anstieg und weniger steil im Abfall als die ideale Parabel. Da nun schon bei den früheren Elektrokapillarkurven der Anschluß an die Parabel wenigstens mit roher oder auch mäßiger Annäherung beobachtet war, so ist das Vorkommen auch eines so guten Falles wie des vorliegenden an sich nicht überraschend. Kurven, die mit

$$1{,}00 \text{ n. } KNO_3 + 0{,}0727 \text{ n. } HNO_3 + 0{,}010 \text{ n. } HgNO_3$$

und mit

$$1{,}00 \text{ n. } KNO_3 + 0{,}0727 \text{ n. } HNO_3 + 0{,}100 \text{ n. } HgNO_3$$

aufgenommen wurden, lagen ein wenig asymmetrischer, aber auch noch gut. Die Säure war zugesetzt, um die Hydrolyse zurückzudrängen.

F. Krüger[1]) hat mit elektrischen Eigenschwingungen an polarisierten Quecksilberzellen ihre Polarisationskapazität gemessen und fand z. B. 13 Mikrofarad dafür. Aus den Zahlen von Krüger und Krumreich läßt sich dieselbe Größe berechnen, wenn man sie als ideale Parabel ansieht im Sinne der Lippmann-Helmholtzschen Theorie. Man findet aber dann einen rund doppelt so großen Wert, 27 Mikrofarad/qcm. Wenn auch die Quecksilberoberfläche in den Gefäßen sich nicht genau angeben läßt, so meinen doch die Verfasser, daß so die Differenzen sich nicht deuten lassen, vielmehr müsse man entweder annehmen, daß auch die Seite der Doppelschicht in der Lösung die Oberflächenspannung des Metalls herabsetzt und dann erhielte man die halbe Kapazität, also 13,5 Mikro-

[1]) F. Krüger, Ann. d. Phys. (4) 21. 701. 1906.

farad, was mit den unmittelbaren Bestimmungen im Einklang stünde. Oder man müsse weitere Aufklärung erwarten von Polarisationsmessungen in verschiedenen Lösungen. Wenn diese späteren Messungen nicht gegen die einfache, aus der Parabelform sich ableitende Deutung der Kurve sprechen werden, dann wird man in diesen Messungen nicht einen zufälligen Extremfall, sondern eben den Idealfall sehen, worin die Bedingungen der einfachsten Theorie in der Tat erfüllt sind und nicht bloß durch allerhand Kompensationen erfüllt scheinen. Den letzteren Einwand kann man bekanntlich bei jeder Übereinstimmung machen, und ihm kommt auch deshalb heute kaum irgendwelches Gewicht zu, solange nicht besondere Gegengründe anführbar sind.

Es scheint somit, daß die LIPPMANN-HELMHOLTZsche Theorie in diesem besonderen Fall recht vollkommen zuträfe. Das wäre insofern von Interesse, als diese Theorie die eigentümliche Voraussetzung einschließt, daß sich die elektrische Flächendichte mit der Lösung nur höchst langsam ins Gleichgewicht setzt. Sie wird nur durch den polarisierenden Strom verändert. Eine Tropfelektrode muß danach gegen die Lösung die Potentialdifferenz Null haben.

Versuche zur Prüfung dieser Theorie hat schon SMITH[1]) angestellt. Betrachtet man zwei Elektroden in einem Elektrolyten vom Widerstand R, zwischen denen eine Potentialdifferenz angelegt ist, kleiner, als die Zersetzungsspannung, während der Zeit von 0 bis T. Dann hat man die Elektroden nach der entwickelten Theorie aufzufassen als zwei Kondensatoren AA' und BB', denen die Elektrizitätsmenge

$$\int_0^T e'\,dt$$

zugeführt wurde. Verbindet man die äußeren Kondensatorplatten A und B durch einen Widerstand R', so haben sie gleiches Potential, während die beiden anderen Platten das unter sich gleiche, vom ersteren aber im allgemeinen verschiedene natürliche Potential π_n haben. Bei Einschaltung der Potentialdifferenz π_e zwischen A und B kommt der genannte Ladungsstrom zustand. Erdet man B, so mögen die Potentiale nach der Ladung betragen:

Auf	A	π
„	A'	π'
„	B'	π''

Dabei seien die Kapazitäten der Kondensatoren mit c_1 und c_2 bezeichnet. Man erhält also für den Kondensator AA':

$$\pi - \pi' = \frac{1}{c_1} \cdot \int_0^T e'\,dt$$

und für den Kondensator BB':

$$\pi'' = \frac{1}{c_2} \cdot \int_0^T e'\,dt \quad .$$

Die Summe dieser beiden Größen muß am Ende der Ladung π_e entgegengesetzt gleich sein, so daß

$$\pi_e = \left(\frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2}\right) \cdot \int_0^T e'\,dt \quad .$$

Diese Größe ist aber wegen der unmittelbaren Verbindung gleich π, so daß

$$\pi'' = \pi'$$

---

[1]) S. W. J. SMITH, Ztschr. f. phys. Chem. **32**. 433. 1900.

Bei den kapillarelektrischen Untersuchungen ist die Kapazität des einen Kondensators, sagen wir A', sehr groß gegen die des anderen und so folgt angenähert,

$$\pi_e = \frac{1}{c_2} \cdot \int_0^T e' d t$$

und

$$\pi - \pi' = \pi_n \quad .$$

Die äußere Potentialdifferenz könnte danach nur das Potential am kleinen Kondensator beeinflussen und beide müßten aufs selbe herauskommen, wenn nicht die Depolarisation eine Angleichung an das natürliche Potential herbeizuführen suchte. Wegen der praktischen Unpolarisierbarkeit der großen Elektrode erhielte man:

$$\pi'' + (R + R') f(\pi'') = \pi_e - \pi_n \quad ,$$

worin $f(\pi'')$ der Polarisation an der kleinen Elektrode Rechnung trägt. Nun ist R' gegen R sehr klein und deshalb müßte bei merklicher Depolarisation die Elektrokapillarkurve verschieden ausfallen je nach R. Das hat SMITH zwar beobachtet, aber der Effekt war nur sehr klein und daher die HELMHOLTZsche Theorie hier einwandfrei.

Sie fordert nun aber auch, daß die Potentialdifferenz nur elektrostatisch die Oberflächenspannung beeinflußt. SMITH[1]) maß die absteigenden Äste der Elektrokapillarkurve von Quecksilber in KCl-Lösung und in ebenso konzentrierter KJ-Lösung[2]) und fand beide Kurven parallel. Es muß nun für eine bestimmte, aber beliebige Oberflächenspannung der Abstand der zugehörigen, von außen angelegten Potentiale und der natürlichen Potentiale gleich sein. Das führt zu der Erwartung, daß ein Element

Hg — KCl — KJ — Hg

zwischen dessen Flüssigkeiten nach der PLANCKschen Theorie wegen der Gleichheit der Wanderungsgeschwindigkeiten keine E.M.K. besteht, ebenfalls die Potentialdifferenz haben muß, die durch den Abstand der Elektrokapillarkurven gegeben ist. In der Tat fand sich dies recht genähert bestätigt:

Konzentration	Elektrokapillarkurve	Kette Volt
0,1 n.	0,3496	0,3502
0,05 n.	0,3371	0,3381

Ferner müßten nach der Theorie die Differenzen zwischen der natürlichen Potentialdifferenz und der zur Hervorbringung einer bestimmten Oberflächenspannung von außen anzulegenden unabhängig sein von der Konzentration der benutzten Elektrolytlösung.

Benutzt man $^1/_2$, $^1/_{10}$ und $^1/_{20}$ normale KCl-Lösung, so mögen die natürlichen Potentialdifferenzen bezeichnet sein durch

$$\pi_{n2}, \pi_{n10}, \pi_{n20}$$

und die entsprechenden außen angelegten durch dieselben Zeichen, nur mit dem Index e.

[1]) S. W. J. SMITH, Ztschr. f. phys. Chem. 32. 433. 1900. Siehe auch G. KUČERA, Ann. d. Phys. 11. 529. 698. 1903 und LENKEWITZ, Diss. Münster 1904.

[2]) Hg bildet in KJ-Lösungen komplexe Salze, was bei den SMITHschen Messungen Abweichungen von der einfachen Theorie hervorrief.

Ist π_1 die E.M.K. der Kette:

$$\mathrm{Hg, Hg_2Cl_2, 0{,}1\ KCl\ /\ 0{,}5\ KCl, Hg_2Cl_2, Hg}$$

und π_2 die der anderen:

$$\mathrm{Hg, Hg_2Cl_2, 0{,}05\ KCl\ /\ 0{,}1\ KCl, Hg_2Cl_2, Hg}$$

so müßte gelten:

$$\pi_1 = \pi_{n10} - \pi_{n2} + \pi(0{,}1 - 0{,}5)$$
$$\pi_2 = \pi_{n20} - \pi_{n10} + \pi(0{,}05 - 0{,}1)$$

Gemessen wurde:

$$\pi_1 = 0{,}0359 \text{ Volt}$$
$$\pi_2 = 0{,}0162 \text{ Volt}$$

und wenn man die hier wegen zu hoher Konzentration nicht mehr gut anwendbaren Nernstschen Formeln beizieht, so erhält man daraus:

$$\pi_{n20} - \pi_{n10} = 0{,}0165$$
$$\pi_{n10} - \pi_{n2} = 0{,}0366.$$

Die Kapillarkurven aber liefern:

0,0331 und 0,0670

was trotz der zu erwartenden Ungenauigkeit zuviel Abweichung ist.

van Laar[1]) will die Oberflächenspannung durch eine Funktion

$$\gamma = a + bE - cE^2$$

darstellen und die Helmholtzsche Theorie abändern. Die Elektrokapillarkurve wird nicht als eine einzige Parabel aufgefaßt, sondern der auf- und der absteigende Ast als Äste zweier verschiedenen Parabeln. Dementsprechend wird auch angenommen, daß der Treffpunkt der beiden Kurven zwar angenähert, aber nicht genau dem Maximum der Oberflächenspannung entspräche.

Es bleibt also immerhin der Befund bestehen, daß die Helmholtz-Lippmannsche Theorie zwar im großen und ganzen die Erscheinungen darstellt, daß aber selbst in dem Krüger-Krumreichschen Idealfall die Parabel, wie meist, steiler aufsteigt wie sie abfällt, während die Theorie eine ganz symmetrische Parabel verlangt, und daß auch die Unabhängigkeit des Maximums der Oberflächenspannung von Natur und Konzentration des Elektrolyten sich nicht bewährt hat.[2])

Der elektrostatischen steht die chemische Theorie gegenüber, wie sie zur Deutung der Abweichungen von der Helmholtzschen durch Warburg[3]), dann durch G. Meyer[4]), dem man eine große Reihe wertvoller Experimentaluntersuchungen auf dem Gebiet verdankt, entwickelt worden ist.

Nernst[5]) hat wieder eine andere Theorie gegeben.

Warburg betonte zuerst, daß sich an den Quecksilberoberflächen Metallsalz bilden muß, schon allein durch Mitwirkung des Luftsauerstoffs, daß man deshalb das Kapillarelektrometer als eine Konzentrationskette aufzufassen hat, und daß man den Ladungsstrom deshalb auch und zwar vorwiegend als Leitungsstrom ansehen kann, der aufhört, sobald das äußere Potentialgefälle kompensiert

---

[1]) J. J. van Laar, Ztschr. f. phys. Chem. **41**. 385. 1902.

[2]) F. Paschen, Wied. Ann. **43**. 568. 1891. — M. Gouy, Compt. rend. **114**. 22. 221. 657. 1892; **121**. 765. 1896; **131**. 255. 939. 1901; **134**. 1305. 1902; Ann. chim. phys. (7) **28**. 145. 1903. — V. Rothmund, Ztschr. f. phys. Chem. **15**. 1. 1894. — H. Luggin, Ztschr. f. phys. Chem. **16**. 677. 1895.

[3]) E. Warburg, Wied. Ann. **38**. 321. 1889; **41**. 1. 1890; Verh. d. Phys. Ges. Berlin. **17**. 25. 1898.

[4]) G. Meyer, Wied. Ann. **45**. 508. 1892 und zahlreiche spätere Arbeiten (siehe weiter unten).

[5]) W. Nernst, Beil. zu Wied. Ann. **58**. 1896.

ist durch die Wirkung der Konzentrationsverschiebung. Die Dicke der Doppelschicht ist danach wesentlich größer, die Flächendichte aber klein. Die geringen Konzentrationsverschiebungen ändern den Elektrolyten nicht merklich und so bleibt die Kapillarität danach zunächst unverändert. Für ihre Änderung werden die Grenzflächenbetrachtungen von GIBBS durch WARBURG herangezogen, woraus eine Beladung der Grenzfläche mit Salz sich ableiten läßt, wenn das Metall die erforderlichen Eigenschaften hat, und es ergibt sich eine Verarmung an Salz in anderen Fällen. Die Anwendung der Verringerung der Oberflächenspannung von Quecksilber durch seine Salze von seiten BUNSENS[1]) ist bekannt. Man liest danach ungestört durch die Kapillardepression Eudiometer ab, indem man auf den Quecksilbermeniskus eine Quecksilberlösung aufbringt.

Adsorption des Salzes auf der Metallfläche führt zu einer Abnahme der Oberflächenspannung, die der Oberflächendichte des Salzes proportional gesetzt wird:

$$\frac{d\gamma}{dE} = -\frac{G}{a}$$

Darin ist G die Oberflächendichte des Salzes und a sein elektrochemisches Äquivalent. Die Oberflächenspannung erreicht also ihr Maximum bei der Flächendichte Null des Salzes. Über die letztere wird die nicht ohne weiteres ein leuchtende Annahme gemacht, daß sie nur sehr langsam mit der Lösung ins Gleichgewicht komme, durch den polarisierenden Strom aber schnell geändert wird. Der absolute Nullpunkt des Potentials wird durch diese Theorie unbestimmt gelassen und der absteigende Ast der Elektrokapillarkurve bedarf bei ihr abermals einer besonderen Deutung.

Hier sucht der Gedanke von G. MEYER ergänzend einzutreten, die absteigende Kurve durch Amalgambildung zu erklären. Polarisiert man Quecksilber über das Maximum der Oberflächenspannung hinaus, so scheidet sich nach ihm Metall aus dem Elektrolyten ab und bildet ein Amalgam. Ist seine Oberflächenspannung geringer als die des reinen Quecksilbers im Maximum der Oberflächenspannung, so bekommt man ein Maximum der Elektrokapillarkurve. Nach dieser Anschauung würde sich die Asymmetrie der Elektrokapillarkurve ohne weiteres erklären, denn der aufsteigende und absteigende Ast verdanken nach ihr ihren Ursprung ganz verschiedenen Vorgängen, die im allgemeinen verschiedene Änderungen der Oberflächenspannung hervorrufen. Ein Einwand dagegen liegt zwar darin, daß bis jetzt ein beständiges Wasserstoffamalgam auf anderem Weg sich nicht darstellen ließ und doch die Bildung eines solchen zur Erklärung des in Säurelösungen vorhandenen absteigenden Astes angenommen werden müßte. Aber man hat als Gegengrund gegen dies Bedenken den Nachweis angeführt, daß die Oberflächenspannung der in verdünnten Alkalisalzlösungen gebildeten Amalgame die folgende Besonderheit aufweist. Trotz der sehr elektropositiven Natur der betreffenden Metalle und schon bei ganz kleinen Konzentrationen ändert sich die Oberflächenspannung mit der Konzentration fast sprungweise, durchaus nicht linear, und dieser Sachverhalt ist bei den verschiedenen Alkalimetallen sehr ähnlich.

GRIFFITH hatte gefunden, daß Zusatz von Quecksilbersulfat zum Elektrolyt eines Kapillarelektrometers (Verd. H_2SO_4) die Oberflächenspannung des Metalls herabsetzt. Und zwar in einer Weise, die mit wachsender Salzkonzentration abnahm und noch von der Zusammensetzung des Elektrolyten abhing.

MEYER bestätigte diese Wahrnehmung durch Beobachtungen an schwingenden Strahlen und dehnte sie auf andere Metalle aus, indem er ihre Amalgame benutzte. Er faßte die Ergebnisse so auf, daß die Eigenschaft der flüssigen Metalle (Amalgame), ein Salz des im Quecksilber gelösten Metalls auf ihrer Oberfläche

[1]) R. BUNSEN, Gasometrische Methoden. 36.

zu kondensieren und dadurch die Oberflächenspannung zu vermindern, nicht in allen Elektrolyten auftritt und nicht allen Metallen zukommt, so daß man in jedem Elektrolyten zwischen kondensierenden und nichtkondensierenden Metallen zu unterscheiden hätte. Als Beispiele für die letzteren werden angeführt: Quecksilber in KCN-Lösung oder Cadmiumamalgam in Lösungen von Essigsäure, Salzsäure oder Magnesiumsulfat. Gore hatte beobachtet, daß im erstgenannten Falle der ansteigende Ast der Elektrokapillarkurve fehlt.

Meyer hat diese Erscheinung dann nachgewiesen an allen nichtkondensierenden Amalgamen, deren Oberflächenspannung gegen den Elektrolyten durch Zusatz eines Salzes des im Amalgam enthaltenen Metalls nicht erniedrigt wird. Die kondensierenden Metalle dagegen lieferten einen ansteigenden Ast der Elektrokapillarkurve.

Diesen Verhältnissen wird die chemische Theorie gerecht, denn durch die kathodische Polarisation wird jedenfalls Salz entfernt, und wenn es vorher die Oberflächenspannung erniedrigt hatte, so muß sie jetzt steigen. Daß Alkalilauge die Oberflächenspannung vergrößert, ist nachgewiesen, und sie muß bei kathodischer Polarisation an der Kuppe entstehen, wenn Alkalisalz sie umgibt. Die Amalgamtheorie kann auch eine Erklärung abgeben dafür, daß der absteigende Ast schließlich in eine horizontale Gerade übergeht. Denn wenn das Amalgam (vgl. vorigen Abschnitt: Theorie der gemischten Elektroden), was bei stark elektropositiven Metallen schon bei sehr kleinem Gehalt eintritt, konzentriert genug geworden ist, so verhält es sich praktisch wie das reine Fremdmetall und von da ab muß die Oberflächenspannung gleichbleiben. Die E.M.K., bei der die absteigende Kurve gerade wird, muß also dieselbe sein wie die des Elements

Quecksilber / Salzlösung / Metall,

das im Quecksilber sich löste.

Dies hat G. Meyer recht wohl bestätigen können:

	E Kapillare	E Element
	Volt	
Hg–KOH–HgK . .	1,925	2,000
Hg–KCN–HgK . .	1,935	2,000
Hg–$ZnSO_4$–HgZn .	1,329	1,340
Hg–Na_2CO_3–HgNa .	2,134	2,000
Hg–K_2SO_4–HgK . .	2,256	2,390

Ein wesentliches Argument zugunsten der chemischen Theorie bildet nach G. Meyer die Erklärung, die er für Beobachtungen von Rothmund an Kapillarelektrometern gab.[1]) Die E.M.K. zweier Kapillarelektrometer mit verschiedenen Flüssigkeiten, F_1 und F_2 und Metallen M_1 und M_2, die beide aufs Maximum der Oberflächenspannung gebracht sind, sollen dargestellt sein durch:

$$e_1 = M_1 / F_1 + x + F_1 / M_1 \text{ und}$$
$$e_2 = M_2 / F_2 + y + F_2 / M_2.$$

Die kathodischen Konzentrationen werden unendlich klein, die an den Anoden wegen der dort vollzogenen Salzbildung merklich.

Subtraktion liefert:

$$e_1 - e_2 = M_1 / F_1 + x - y + F_2 / M_2 - (M_1 / F_1 + F_2 / M_2).$$

Die ersten vier Glieder zusammen stellen die E.M.K. eines aus den beiden Flüssigkeiten und den beiden Metallen kombinierten Elements dar und die beiden letzten

[1]) G. Meyer, Wied. Ann. 56. 680. 1895.

Glieder müßten nach der HELMHOLTZschen Theorie einzeln gleich Null sein. Deshalb müßte die E.M.K. des genannten Elements nach ihr gleich $e_1 - e_2$ sein.

ROTHMUND[1]) hat als Metalle elektromotorisch mit ihnen identische Amalgame benutzt. Normallösungen von Säuren oder Salzen, gesättigt mit schwerlöslichen Salzen der im Amalgam gelösten Metalle dienten als Elektrolyte. Die Ergebnisse standen mit der HELMHOLTZschen Theorie zum Teil nicht im Einklang, ließen sich jedoch mit der WARBURG-MEYERschen deuten.

Element	e_1	e_2	$e_1 - e_2$	E	$E-(e_1-e_2)$
Hg, H_2SO_4/HCl, Hg	0,926	0,560	0,366	(0,410)[2]) 0,369	+0,044 +0,003
Hg, H_2SO_4/H_2SO_4, PbHg	0,926	0,008	0,918	0,923	+0,005
Hg, HCl/HCl, HgSn	0,560	0,080	0,480	0,534	+0,054
Hg, H_2SO_4/H_2SO_4, HgCu	0,926	0,445	0,481	(0,420) 0,458	(−0,061) −0,023
Hg, H_2SO_4/H_2SO_4, HgCd	0,926	−0,079	1,005	1,090	+0,085
Hg, H_2SO_4/H_2SO_4, HgZn	0,926	−0,587	1,513	1,472	−0,041
Hg, KCl/HCl, HgTl	0,560	+0,089	0,471	0,652	+0,181
Hg, H_2SO_4/H_2SO_4, HgBi	0,926	0,478	0,448	0,437	−0,011
Hg, KCl/KCNS, Hg	0,560	0,534	0,026	0,172	+0,146
Hg, KCl/KJ, Hg	0,560	0,437	0,123	0,349	+0,226
Hg, KCl/Na_2S, Hg	0,560	−0,030	0,590	1,006	+0,416

Auf die Deutung dieser Ergebnisse wird weiter unten eingegangen.

Doch mag immerhin, unbeschadet des Werts der MEYERschen Messungen, ein grundsätzlich angreifbarer Punkt seiner theoretischen Auffassung hier genannt sein, der sich kaum erfolgreich wird verteidigen lassen und auch die Grundlage der meisten Angriffe bildet. KRÜGER kennzeichnet ihn etwa in folgender Weise. Bei den MEYERschen Messungen mit Salzzusätzen ändert sich durch die Zusätze stets auch Potentialdifferenz und Flächendichte der Doppelschicht. Zur Abtrennung einer „rein chemischen“ Wirkung von diesen „elektrischen“ hat man jedoch heute noch kein Kriterium, und so bleibt diese Trennung eine Definition, die an Stelle einer Erklärung tritt. Es ist nicht abzusehen, wie man diesen Einwand entkräften könnte. Er zerstört die Beweiskraft der Schlüsse, wenn er sie auch naturgemäß nicht widerlegt und an der anregenden Wirkung der MEYERschen Gedanken nichts ändert.

Nach unseren heutigen Ansichten, wie sie durch die Theorie des elektrolytischen Lösungsdrucks von NERNST begründet sind, bestimmt die Ionenkonzentration in einer Lösung ihre Potentialdifferenz gegen ein angrenzendes Metall momentan und damit die Bildung auch der Doppelschicht. Diese letztere aber bedarf zu ihrer Ausbildung einer Abscheidung von Ionen und so sinkt bei Anlegung eines Stroms zuerst die Potentialdifferenz und zu ihrer Wiederherstellung werden die Ionen der Lösung entzogen. Man hat also immer Ladungs- und Leitungsstrom. An einer Tropfelektrode muß also, wie dann PALMAER nachwies, eine Verarmung an Ionen stattfinden. Bei weiterem Tropfen kann so die Verminderung der Konzentration so weit gehen, daß eine Doppelschicht nicht mehr zustandekommt, der Nullpunkt des Potentials also erreicht ist. Übertrifft der Lösungsdruck den osmotischen Druck der Ionen, so wird umgekehrt an der tropfenden Elektrode Anreicherung an Ionen eintreten müssen und auch dies ist nachgewiesen (siehe weiter unten). Die Vorstellung führt zur LIPPMANN-HELMHOLTZschen Gleichung.

Nach NERNSTS Auffassung hängt somit die Potentialdifferenz Metall–Elektrolyt nur ab vom Metall und der Konzentration seiner Ionen in der angrenzenden

[1]) V. ROTHMUND, Ztschr. f. phys. Chem. 15. 1. 1894.
[2]) Die geklammerten Zahlen sind G. MEYERsche Berichtigungen der ROTHMUNDschen Zahlen.

Lösung, welch letztere durch die Polarisation und durch chemischen Eingriff sich ändern läßt. Man muß also durch Ausfällen des Elektrolyten im Kapillarelektrometer die Effekte der Konzentrationsänderung nachmachen und so die Elektrokapillarkurve durch äußeren chemischen Eingriff in einzelnen Zügen erhalten können. Das ist denn auch gelungen.

Eine unmittelbare Salzwirkung auf die Oberflächenspannung oder eine Tropfelektrodenwirkung im Sinne von Warburg-Gibbs[1]) erkennt Nernst nicht an, vielmehr ändert nach ihm der polarisierende Strom primär die Salzkonzentration. Darauf stellt sich die der geänderten Potentialdifferenz entsprechende Flächendichte der Doppelschicht momentan von selbst ein. Das ist ein Gegensatz zur Lippmann-Helmholtzschen Theorie.

Greifen wir jetzt auf die ursprüngliche Lippmann-Helmholtzsche Gleichung zurück:

$$de' = X ds + s \cdot \frac{\partial X}{\partial E} \cdot dE \quad .$$

Dieser Ausdruck wird im Maximum der Oberflächenspannung gleich Null und man bekommt durch Integration:

$$Xs = \text{const.}$$

Isoliert man also eine Quecksilbermasse in einem Elektrolyten und dehnt sie mehr und mehr, so muß die Oberflächenspannung sich dem Maximum und die natürliche Potentialdifferenz sich der Null nähern, falls die Theorie richtig ist. Man erzielt nach Ostwald[2]) die Dehnung durch sehr rasches Abtropfen des Quecksilbers. Und er maß so erhebliche Potentialdifferenzen zwischen Metallen und ihren Salzlösungen. Pellat[3]) dagegen wollte Null dafür erhalten, wieder andere Zahlen gaben Exner und Tuma[4]) an, wieder andere Miesler[5]). Vergleichbare verschiedene Tropfelektroden zu erhalten, blieb unsicher und schwierig, bis Paschen den Grund dafür in einem unzweckmäßigen Experimentieren entdeckte und damit außerordentlich viel zur Entwicklung des Gebiets beitrug.[6]) Der Quecksilberstrahl darf nicht eher die Lösung berühren, als bis er beginnt, sich in Tropfen aufzulösen. Anderenfalls kann er sekundäre Ladungen bekommen und es kann sich beim Eintauchen des Strahlrohrs in die Lösung etwas von ihr kapillar zwischen Wand und Quecksilber ziehen und dadurch alles undefiniert machen. Paschen hat z. B. das Daniell-Element auf diese Weise untersucht. Er fand für:

$ZnSO_4/CuSO_4$	0,4313 Daniell
$Zn/ZnSO_4$	0,5382 „
$Cu/CuSO_4$	−0,0194 „

und die Summe stimmt ja befriedigend mit der E.M.K. des Daniell-Elements. Aber die Diffusionspotentiale können hier nie solche Werte annehmen der Planck-Nernstschen Theorie zufolge, und deshalb ist auch folgende, von Paschen zur Prüfung angestellte Untersuchung nur beweisend für einen konstanten Fehler, aber nicht für die Richtigkeit der Zahlen.

Paschen kombiniert zwei E.M.K. Einmal die eines Elements

$$M / F_1 / F_2 / S$$

---

[1]) M. Wien, Wied. Ann. 58. 37. 1896. — E. Warburg, edenda. 67. 493. 1899; Ann. d. Phys. (6) 125. 1901. — E. Neumann, Wied. Ann. 67. 499. 1899. — A. M. Scott, ebenda. 67. 388. 1899. — F. Krüger, Ztschr f. phys. Chem. 45. 1. 1903; Jahrb. f. Rad. u. Elektrotechn. 2. 68. 1905.

[2]) W. Ostwald, Ztschr. f. phys. Chem. 1. 583. 1887.

[3]) H. Pellat, Ann. chim. et phys. (6) 19. 556. 1890.

[4]) F. Exner und J. Tuma, Beibl. 13. 178. 1889.

[5]) J. Miesler, Beibl. 12. 375. 1888.

[6]) F. Paschen, Wied. Ann. 41. 42. 1890.

dann die eines anderen

$$M / F_1 / S$$

worin S jeweils die Strahlelektrode ist. Das Spannungsgesetz ergibt dann, unter Beiziehung der Forderung der Theorie, daß zwischen Strahl und Lösung keine Potentialdifferenz besteht, die Potentialdifferenz F_1 / F_2. So erhielt PASCHEN:

	$Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu$	0,9695	Daniell
	$Zn/ZnSO_4/S$	0,5187	,,
also	$ZnSO_4/CuSO_4$	0,4508	,,

und ein Parallelversuch ergab:

	$S/ZnSO_4/CuSO_4/Cu$	0,4870	,,
	$S/CuSO_4/Cu$	0,0375	,,
also	$ZnSO_4/CuSO_4$	0,4495	,,

Man kann also trotz der sehr guten Übereinstimmung hieraus keine Stütze oder Widerlegung der HELMHOLTZschen Theorie entnehmen. Immerhin paßte der von KÖNIG auf HELMHOLTZ' Veranlassung angestellte Versuch zur Theorie: Ein Kapillarelektrometer, dessen Quecksilbermeniskus mit einer Tropfelektrode in derselben Lösung leitend verbunden war, stellte sich auf den Maximalwert der Oberflächenspannung ein. Nach dem schon bei der Theorie der Elektrokapillarkurve Gesagten ist nicht zu erwarten, daß man die chemischen Wirkungen vernachlässigen darf, und hier setzt die Theorie der Tropfelektroden von NERNST ein, Trotz der Momentaneinstellung der Potentialdifferenz Quecksilber-Elektrolyt muß nach ihr eine Potentialdifferenz zwischen der tropfenden und der betropften Elektrode sich bemerklich machen, aber aus einem anderen Grund, als nach der HELMHOLTZschen Theorie. Da sich eine Doppelschicht herstellt durch Ionenaustausch, so muß an der tropfenden Elektrode, wo Oberfläche und Doppelschicht neu entsteht, Verarmung an Ionen und an der ruhenden eine Anreicherung an ihnen stattfinden. Konvektion und Diffusion werden dem entgegenarbeiten, aber wenn sie nicht einflußreich genug sind, so wird die Verarmung schließlich so weit gehen, daß die Doppelschicht an der tropfenden Elektrode nicht mehr zustandekommt, und damit hat man also auch von hier aus einen Weg, um wenigstens angenähert den absoluten Nullpunkt der Potentialdifferenz bestimmen zu können.

Diese NERNSTsche Theorie beseitigt auch einen Widerspruch der Tatsachen gegen die WARBURG-MEYERsche. Man mißt nämlich für eine Tropfelektrode in verdünnter Schwefelsäure die E.M.K. gegen die ruhende zu 0,8 Volt und dies führt zu einer 10^{27}mal so hohen Konzentration der Mercuroionen an der ruhenden als an der tropfenden Elektrode. Die Lösung ist nun aber ungefähr 10—6 normal an den Ionen, und so käme an der unteren Metallfläche eine unmögliche Konzentration heraus.

Nach der NERNSTschen Theorie nun erhält man nicht, wie bei WARBURG, eine Belegung durch Adsorption, sondern es werden Ionen aus der Lösung niedergeschlagen und damit ist ein so hohes Konzentrationsverhältnis an den Oberflächen sofort möglich. Ist x die Konzentration der Mercuroionen an der tropfenden und p die an der ruhenden Quecksilberfläche, so ergibt der bekannte Ausdruck:

$$E = R\vartheta \cdot \log \frac{x}{p}$$

die E.M.K. der Zelle. Es muß also bis herab zur Konzentration etwa 10^{-19} der Mercuroionen der Strom zur ruhenden Elektrode fließen und bei Überschreitung dieser Zahl muß er sein Vorzeichen umkehren, was man durch Bildung von Komplexen in der Lösung erreichen kann. PALMAER[1]), der schon den Transport

---

[1]) Siehe auch W. PALMAER, Ztschr. f. Elektrochem. 9. 754. 1903; Jahrb. f. Elektrochem. 10. 311. 1903

des Quecksilbers von der tropfenden Elektrode zur ruhenden, den Palmaer-Effekt, entdeckt hatte[1]), bestätigte diese Forderung der Nernstschen Theorie.

Der Palmaer-Effekt wurde auf folgende Weise dargetan: Ist A die Quecksilberfläche einer ruhenden „parasitischen" Elektrode, die als dritte in die Zelle eingeführt wird, und sind B die tropfende und C die ruhende betropfte Elektrode, so erhielt Palmaer:

	$A:B$
Vor dem Tropfen	+ 0,012 bis 0,011 Volt
2 Minuten nach Beginn des Tropfens	+0,113 „
7 „ „ „ „ „	+0,147 „
11 „ „ „ „ „	+0,153 „
25 „ „ „ „ „	+0,153 „
35 „ „ „ „ „	+0,153 „
Unterbrechung des Tropfens. Durchrühren der Zelle	+0,005 „

	$A:C$
Vor dem Tropfen	+0,001 Volt
Tropfendauer 5 Minuten	−0,040 „
„ 10 „	−0,044 „
„ 15 „	−0,043 „
„ 25 „	−0,044 „
„ 35 „	−0,045 „
Tropfen unterbrochen. Durchrühren der Zelle	−0,001 „

Diese Erscheinungen sind nun aber nicht, wie es anfangs schien, alle auf die erzeugten Konzentrationsveränderungen zu schieben. Denn wenn man die parasitische Elektrode über die Tropfelektrode setzt, so ändert das den Befund wesentlich, und aus diesen Versuchen, die Billitzer[2]) anstellte, zog er den Schluß, daß der Lösungsdruck des Quecksilbers um so größer sei, je größer die Oberflächenspannung. Nunmehr verband er die tropfende mit der betropften Elektrode durch einen Widerstand und fand, daß die parasitische Elektrode trotzdem Konzentrationsänderungen zwischen der Lösung an der tropfenden und der betropften Elektrode nachweisen ließ. Er fand auch den Nernstschen Umkehrpunkt der E.M.K. bei −0,40 Volt gegen die normale Wasserstoffelektrode.

Palmaer[3]) hat aber auch unmittelbar chemisch bewiesen, daß an Tropfelektroden Konzentrationsänderungen aufteten. Aus 102 sehr feinen Öffnungen wurde mit ungefähr 5 Atmosphären Druck Quecksilber in sehr verdünnte Mercuronitratlösungen eingepreßt, die zuvor durch Schütteln mit Quecksilber und Luft aufs Gleichgewicht zwischen Nitrat und Metall gebracht waren. Dann wurde den Lösungen Schwefelwasserstoff zugefügt und kolorimetrisch ihr Metallgehalt bestimmt.

War t die Dauer des Tropfens, k_1 das Verhältnis der Metallkonzentration an der Tropfelektrode und der unveränderten Lösung und k_2 dasselbe Verhältnis an der ruhenden Elektrode und in der unveränderten Lösung, so fand sich:

t	k_1		Mittel
0,5 Min.	0,66	0,62	0,64
1 „	0,42	0,37	0,40
5 „	0,38	0,30	0,34

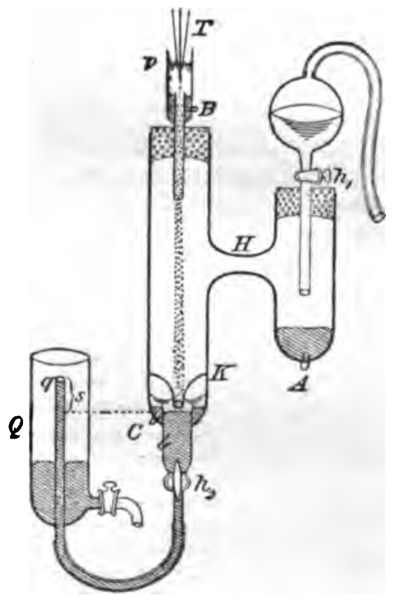
t	k_2		Mittel
1 Min.	1,93	—	1,93
1,5 „	1,90	2,40	2,15

[1]) W. Palmaer, Ztschr. f. phys. Chem. 25. 265. 1898; 28. 257. 1899.
[2]) J. Billitzer, Ztschr. f. phys. Chem. 48. 513. 1904.
[3]) W. Palmaer, Ztschr. f. phys. Chem. 28. 257. 1899.

und ein Parallelversuch ergab die Zahlen:

t	k_1	k_2
1 Min.	0,36	1,24
4 "	0,58	1,36
5 "	0,52	1,17

Zum Nachweis der Konzentrationsänderung auf elektrischem Weg hat sich PALMAER des in Fig. 208) wiedergegebenen Apparats bedient, dessen Besonderheit in der Trennung des durchtropften Raumes in zwei besteht. Die Spitze T der Tropfelektrode taucht hier ein in 0,1 gesättigte Kalomellösung und das Quecksilber in B kann mit A verbunden werden, einer parasitischen Elektrode, die sich mit 0,15 Volt gegen A positiv ladet, falls man B unverbunden läßt und die Tropfelektrode in Tätigkeit setzt.



Figur 208.

G. MEYER hat nun auch auf die Kondensation von Metallsalzen auf der Oberfläche von Quecksilber und Amalgamen hingewiesen. Ein Strahl einer Tropfelektrode muß danach entweder durch Oberflächenkräfte Salz mitnehmen, dann wird die Lösung an der betropften Elektrode konzentrierter. Oder es wird kein Salz mitgenommen, dann müssen Metallionen in Lösung gehen. So fordert es die WARBURGsche Theorie und die Versuche von MEYER haben es bestätigt. Freilich kann man die Tatsache auch anders deuten, denn schließlich besagt sie nur, daß die Lösung an der betropften Elektrode bei manchen Metallen sich nicht anreichert.

Kondensierende Metalle.

Metall	Lösung	$A:B$	$A:C$ (s.o.)
Hg	0,1 n. KNO_3 ges. mit Hg_2Cl_2	+0,216	−0,032
	0,01 n. KNO_3 ges. mit Hg_2Cl_2	+0,210	−0,017
Cd-Amalgam 0,39% Cd	100 ccm 0,01 n. KNO_3 + 1 ccm 0,1% CdJ_2-Lösung	+0,108	−0,008
	100 ccm 0,01 n. KNO_3 + 50 ccm derselben CdJ_2-Lösung	+0,119	—
Cu-Amalgam	100 ccm 0,1 n $MgSO_4$ + 1 ccm $CuSO_4$ Lösung (0,1%ig)	+0,186	−0,05
	+ 2 g $CuSO_4$	+0,016	0

Nichtkondensierende Metalle.

Metall	Lösung	$A:B$	$A:C$ (s.o.)
Cd-Amalgam 0,37% Cd	100 ccm 0,1 n. $MgSO_4$ + 0,001 g $CdSO_4$	−0,05	—
Zink-Amalgam 0,29% Zn	100 ccm 0.01 n $MgSO_4$ + 0,001 g $ZnSO_4$	−0,178	−0,006
	+ 2 g $ZnSO_4$	−0,028	0

Zu der Natur der Potentialdifferenzen als durch Konzentration bedingter paßt es, daß die Differenzen um so größer ausfallen, je kleiner die absoluten

Konzentrationen sind. Aber wie soll man Nernstsche Doppelschichtwirkung und Kondensationswirkung unterscheiden können?

Eine weitere Prüfung der Warburgschen Theorie versuchte man durch Vereinigung zweier Tropfelektroden aus verschiedenen Metallen in derselben Lösung, z. B. ein Amalgam und reines Quecksilber, wobei es zweckmäßig ist, das Amalgam so konzentriert zu nehmen, daß es elektromotorisch mit dem gelösten Metall identisch ist. Dazu genügen ja bei den elektropositiven Metallen schon winzige Zusätze.

Nach der Helmholtzschen Theorie müßte die so gemessene Potentialdifferenz zwischen den beiden Tropfelektroden einfach gleich sein der zwischen den beiden Metallen und unabhängig von der Natur des Elektrolyten. Nach der Warburgschen Theorie aber hat man das Element:

Quecksilber	Elektrolyt	Quecksilbersalz	Quecksilber
Amalgam	Elektrolyt	Metallsalz	Metall.

D. h. es kommt zu dem aus der Helmholtzschen Theorie folgenden Glied noch ein anderes hinzu: die Spannung zwischen den Metallen im Elektrolyten, bevor sie mit den Salzen bedeckt sind. Dies Glied aber muß von der Zusammensetzung des Elektrolyten abhängen und tut es auch, wie die Messungen von G. Meyer nachweisen ließen.

Lösung von	Hg–Zink-Amalgam	Hg–Kupfer-Amalgam
KJ	+0,230	+0,115
NaOH	+0,280	−0,064
HCl	+0,184	+0,152
H_2SO_4	+0,432	+0,166
KCN	+0,211	−0,030
Na_2CO_3	+0,427	+0,068
$MgSO_4$	—	+0,120

Der Versuch mit Zinkamalgam beweist übrigens, wie alle Tropfelektrodenversuche mit wasserzersetzenden Metallen, nichts. Darauf hat Nernst hingewiesen.

Mit Cu-Amalgam hat auch Rothmund Messungen gemacht, der auch Pb- und Bi-Amalgam verwendete und bei allen drei gute Übereinstimmung mit der Helmholtzschen Theorie fand.

Schließlich haben die Messungen an Kapillarelektrometern schon gezeigt, daß im Maximum der Oberflächenspannung die Potentialdifferenzen in zahlreichen Fällen nicht, wie die Helmholtz-Lippmannsche Theorie verlangt, Null sind, sondern endliche Werte haben. Wir haben oben diese Werte durch $E - (e_1 - e_2)$ bezeichnet. Sie lassen sich, wie G. Meyer aus der Warburgschen Theorie ableitete, mit dieser sehr wohl deuten und, was das Wichtigste ist, aus anderen Messungen auch erhalten, eine Tatsache, die nach Jahn das stärkste Argument zugunsten der Warburgschen Theorie bildet. Die genannten nicht verschwindenden Potential-

Kette	e_1	e_2	$e_1 - e_2$	e_3	$e_1 - e_2 + e_3$	E	Differenz
Hg, H_2SO_4/HCl, Hg . .	0,924	0,560	0,364	0,076	0,440	0,411	−0,029
Hg, H_2SO_4/H_2SO_4, HgPb	0,924	0,008	0,916	0,012	0,928	0,915	−0,013
Hg, HCl/HCl, HgSn . .	0,560	0,092	0,468	0,096	0,564	0,528	−0,036
Hg, H_2SO_4/H_2SO_4, HgCu	0,924	0,443	0,481	−0,076	0,405	0,420	+0,015
Hg, H_2SO_4/H_2SO_4, HgCd	0,924	−0,167	1,091	+0,024	1,115	1,089	−0,026
Hg, H_2SO_4/H_2SO_4, HgZn	0,924	−0,566	1,490	0,000	1,490	1,467	−0,023
Hg, KCl/KCNS, Hg . .	0,560	0,532	−0,028	+0,156	0,128	0,148	+0,020
Hg, KCl/KJ, Hg . . .	0,560	0,438	0,122	0,284	0,406	0,390	−0,016
Hg, KCl/Na_2S, Hg . . .	0,560	−0,001	0,561	0,365	0,926	0,983	+0,057

sprünge nämlich sind offenbar die, welche zwischen dem von Salz möglichst befreiten Metall und dem reinen Elektrolyten bestehen. Man muß also die Potentialdifferenzen $M_1/F_1 + M_2/F_2$ auch bekommen, wenn man beide Paare als Tropfelektroden gestaltet und die Flüssigkeiten durch einen Heber verbindet. Nennt man die so gemessene Größe e_3, so findet man nach G. MEYER vorstehende Zahlen.

Die Abweichung von der HELMHOLTZschen Theorie beträgt in maximo 0,4 Volt, die von der WARBURGschen 0,06 Volt.

Endlich ist es noch erwähnenswert, daß zufolge WARBURGS Beobachtungen an Quecksilberflächen auch in reinen Säuren oder Laugen Salzbildung eintritt und mithin Quecksilberionen vorhanden sind. Denn die Mitwirkung des Luftsauerstoffs führt zu diesen Reaktionen. Daher sind die Verhältnisse hier in gewisser Richtung undefiniert. Setzt man aber Mercurosalz zu, so setzt das unter Umständen, z. B. bei der Tropfelektrode in Mercuronitratlösung nach PASCHEN, die Polarisierbarkeit bis zur Unmerklichkeit herab. Denn Diffusion und Konvektion sorgen hier sehr schnell für den Ausgleich. Versuche von KRÜGER und KRUMREICH (siehe oben) haben aber bereits gezeigt, daß man trotzdem auch in solchen Lösungen die Elektrokapillarkurve aufnehmen kann, wenn man nur ausreichend enge Kapillare wählt. KRUMREICH hat dann später eine besondere Untersuchung der Frage gewidmet, wie die Depolarisation der Tropfelektrode durch Diffusion in wässerigen Lösungen von der Konzentration der Mercuroionen abhängt. Er fand hier praktisch unbrauchbare Verhältnisse und wandte sich dann mit größerem Erfolg Wasser-Äthylalkoholgemischen zu, worin er bei Benutzung von KNO_3 als Elektrolyt gute Übereinstimmung der Tropfelektrodenpotentiale mit den aus der Elektrokapillarkurve erschlossenen feststellen konnte.[1]) Diese Arbeit ist methodisch und in ihren Ergebnissen wesentlich, so daß sie hier im Auszug wiedergegeben wird.

Entsprechend der NERNSTschen Auffassung war die Frage von Interesse, in welcher Weise der Lösungsdruck abhängt vom Lösungsmittel, das ein Metall umgibt. Erst CAMPETTI[2]) hatte sich auch mit alkoholischen Lösungen befaßt, und KRUMREICH wendete sich denselben zu, weil nach seinen Versuchen an Tropfelektroden die Depolarisation erst bei so kleinen Mercurosalzkonzentrationen ausreichend zurücktritt, wie sie nicht mehr definiert sind. Daß hier in der Tat die Entladung der Tropfelektrode nie befriedigend erfolgt, wurde durch Vergleich der gefundenen Potentialdifferenzen mit den aus der Elektrokapillarkurve abgeleiteten erschlossen.

In 90%igem Alkohol dagegen, der an H_2SO_4 0,050 normal und an Hg_2SO_4 gesättigt war, ergab

Tropfelektrode	0,646 Volt	
Elektrokapillarkurve	0,668 „	Differenz 3,3%

Das hängt mit der in Alkohol erfolgenden Herabsetzung der Löslichkeit des Salzes zusammen und mit der Verkleinerung der Diffusionskoeffizienten, die zwar nicht unmittelbar bekannt sind, aber sich aus der aufs 2—3fache vergrößerten inneren Reibung von Alkohol-Wassergemischen nach der WALDENschen Regel[3])

$$L_\infty \cdot \eta = (u + v) \cdot \eta = \text{const.}$$

und der NERNSTschen Beziehung

$$D = \frac{2uv}{u + v} \cdot n R \vartheta \cdot 10^{-9}$$

ableiten läßt. Die Depolarisation durch Diffusion ist also hier kleiner. Dies trifft

---

[1]) H. KRUMREICH, Ztschr. f. Elektrochem. 19. 622. 1913.
[2]) A. CAMPETTI, Atti della Accad. delle Sc. di Torino 29. 62 und 228. 1893/94.
[3]) P. WALDEN, Ztschr. f. phys. Chem. 55. 246. 1906.

aber nur die Depolarisation durch Diffusion des gespaltenen Elektrolyten. Der ungespaltene diffundiert freilich auch. Dann wirkt noch die innere Reibung der Lösung an sich günstig, und Glyzerin wäre insofern sehr vorteilhaft, wurde aber nicht benutzt, weil die Eigenschaften der Alkohol-Wassergemische genauer bekannt sind. Alles in allem läßt sich sagen, daß eine Lösung um so geeigneter ist zur Untersuchung von Tropfelektroden, je größer ihre innere Reibung ist.

Wegen der sehr glatten Elektrokapillarkurve, die man damit erhält, wurde normale KNO_3-Lösung als Elektrolyt verwendet und dabei konnte auf einen Zusatz von Mercurosalz verzichtet werden unbeschadet der Definiertheit, denn die früher angeführten Versuche haben bereits gezeigt, daß zwei Parallelmessungen 0,777 und 0,762 Volt, also nur 2⁰/₀ Abweichung, ergaben. Wie groß aber diese wegen Schwankungen offenbar nur wenig undefinierte Konzentration ist, ergibt Messung des ruhenden Quecksilbers gegen eine Normalelektrode.

Die sehr durchgearbeitete Meßmethode ist in den nebenstehenden 3 Abbildungen skizziert. Nach der Poggendorff-du Bois-Reymondschen Kompensationsmethode wurde mit einem großen Kompensationsapparat von Hartmann und Braun gemessen mit Quadrantelektrometer als Nullinstrument. Dabei kam die starke Polarisierbarkeit der nach dem Paschenschen Kunstgriff angeordneten Tropfelektrode in Betracht. Die Strahlfläche ist äußerst klein, die den Elektrolyten berührt, und in ihm herrscht nur unmittelbar am ruhenden Quecksilber eine höhere Konzentration an Mercuroionen als in der sonstigen Lösung. Zum zweckmäßigen Einstellen der Tropfelektrode diente als Hilfsinstrument ein kleines Kapillarelektrometer nach Ostwald.

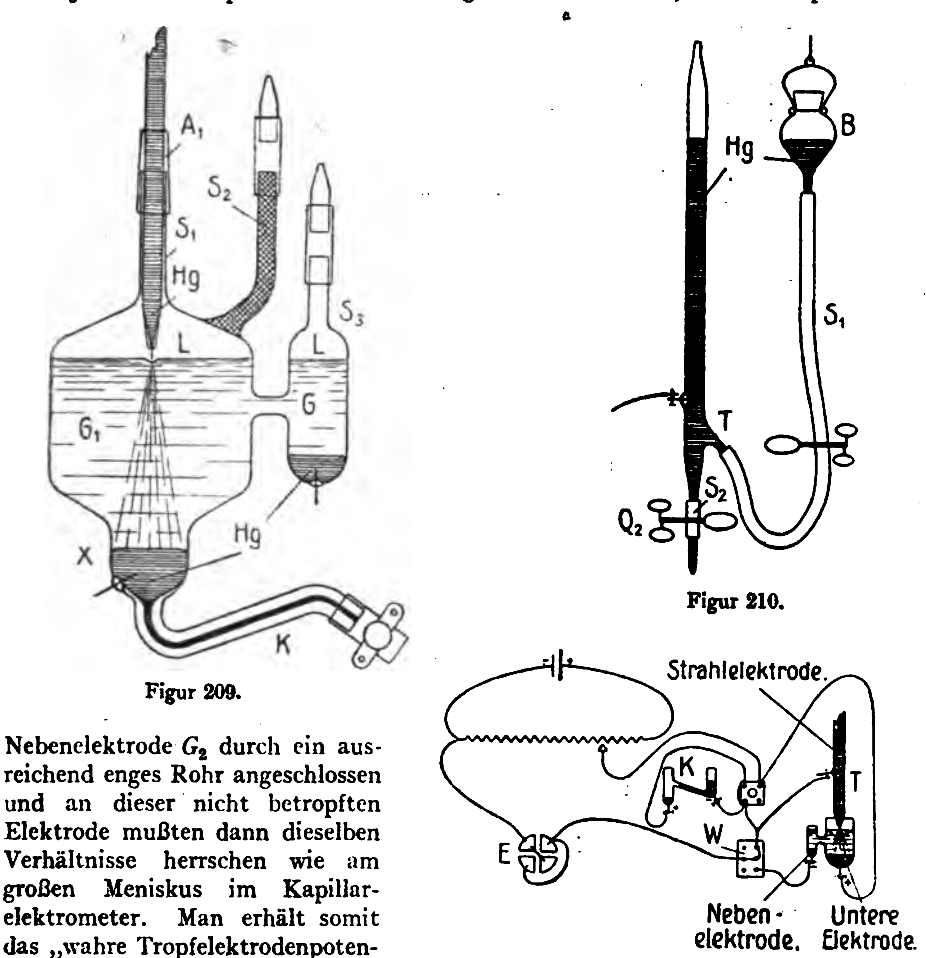
Das Elektrodenrohr mündete in eine kapillare Öffnung von maximal 0,1 mm lichtem Durchmesser, war gegen 1 m lang und verbunden mit einer Regulierbirne zum Konstanthalten des Drucks während des Abfließens. Sonst verschiebt sich der Abreißpunkt, auf den doch zur Sicherheit alles ankommt. Der Strahl konnte durch die Klemme S_2 abgestellt werden und wurde möglichst kräftig genommen. Das Elektrodengläschen zeigt Fig. 209 bis 211. Der Stutzen S_3 lag nicht in der Bildebene sondern ist um 90⁰ gegen sie versetzt zu denken; er endete in einer kurzen Kapillare, die Verdunstung verhindern, aber den Druckausgleich mit der Atmosphäre gestatten mußte. Berührung des Alkohols mit dem Kautschuk war wegen der Metallverschmierung peinlich vermieden. Durchmesser und Höhe des Gläschens durften nicht zu klein sein, ersteres, weil sonst die Verschiebung der Oberfläche zu schnell erfolgt, letzteres, weil die zu kleinen Gefäße infolge Quecksilberauflösung gleichen Betrags zu schnelle Steigerung der Metallkonzentrationen ergeben. Das zufließende Quecksilber wurde durch K periodisch abgelassen.

Die Elektrode war gegen Erschütterungen nicht sehr empfindlich und die Änderungen der Temperatur konnten außer Betracht bleiben, wie die folgenden beiden Versuche beweisen:

$t = 22{,}5^0$ . . . . 0,773 Volt
$t = 19{,}8^0$ . . . . 0,767 „

Man erhält mit der Tropfelektrode infolge der starken Quecksilberauflösung zu hohe Werte, verglichen mit den aus der Elektrokapillarkurve abgeleiteten. Die lebhafte Durchrührung durch den Strahl, die große Unstetigkeitsfläche am Quecksilberregen, die Nachlieferung des Sauerstoffs, die elektrolytische Adsorption an den fallenden Tröpfchen, der Palmaer-Effekt und vielleicht auch noch rein mechanischer Transport entstehenden Salzes an den Tröpfchen führt zu einer höheren Mercurosalzkonzentration in der ganzen Lösung, besonders aber am betropften Quecksilber, als im Kapillarelektrometer. Paschen freilich bekam solche Unterschiede nicht, sondern seine Zahlen stimmten bei Tropfelektrode und Kapillarkurve gut überein, da er schwerlösliche Salze benutzt hatte, die eben ausfallen, wenn sich mehr bildet.

Um nun auch bei dem hier aus den oben angeführten Gründen verwendeten KNO_3 mit dem Kapillarelektrometer vergleichen zu können, wurde die parasitische



Figur 209.

Figur 210.

Figur 211.

Nebenelektrode G_2 durch ein ausreichend enges Rohr angeschlossen und an dieser nicht betropften Elektrode mußten dann dieselben Verhältnisse herrschen wie am großen Meniskus im Kapillarelektrometer. Man erhält somit das „wahre Tropfelektrodenpotential“, wenn man von der gemessenen Potentialdifferenz die E.M.K. der unteren gegen die parasitische Elektrode abzieht. Diese E.M.K. ist aber stark zeitlich veränderlich und muß daher für sie eine Zeitkurve aufgenommen werden, die man durch Rückwärtsextrapolieren auf die Zeit Null bekommt. Mißt man die Strahlelektrode übrigens direkt gegen die parasitische, so stört dabei eine „Fallpotentialdifferenz“, die durch Strömungsströme zu deuten ist.[1]) Mißt man während des Tropfens die Konzentrationskette: untere Elektrode-parasitische Elektrode, so kann man annehmen, daß Diffusion und Konvektion einerseits, Palmaer-Effekt andererseits sich miteinander in stationären Zustand gesetzt haben; stellt man dann ab und mißt wieder, was sehr schnell geht, so erhält man genähert die Fallpotentialdifferenz. Sie macht nur etwa 21 Millivolt aus, während die andere Korrektionsgröße (siehe oben) bis zu 100 Millivolt kam. Bei späteren Messungen wurde das Ergebnis ohne Benutzung der Fallpotentialdifferenz erhalten, sie wurde durch andere Messung umgangen.

Beim Einstellen der Tropfelektrode wurde so verfahren, daß zum Metall ins Gläschen während des Laufens der Elektrode Lösung eingefüllt und dabei

[1]) H. Huppeld, Studien über Strömungsströme. Diss., Göttingen 1905.

das Kapillarelektrometer beobachtet wurde. Sobald es ausschlug, war der Spiegel zum Zerreißungspunkt des Strahls gekommen und Ablassen bei K erlaubte leicht später Feinstellnng, die auf einem etwas umständlichen Weg, aber durch eine sehr zuverlässige Art Gabelung erzielt wurde. Die Strahlelektrode wurde jedesmal damit neu eingestellt. Der so erhaltene maximale Wert des Tropfelektrodenpotentials entspricht einer im wesentlichen stationären Konzentration des Mercuroions an der unteren Elektrode.

Die nachträgliche Messung der Konzentrationskette

$$\text{Nebenelektrode} / \underset{c_1}{Hg_2^{\cdot\cdot}} / \underset{c_2}{Hg_2^{\cdot\cdot}} / \text{Untere Elektrode},$$

also der Potentialdifferenz dieser beiden Elektroden unmittelbar nach Messung des maximalen Tropfelektrodenpotentials, erfolgte im einzelnen so, daß zuerst der Strahl abgestellt, die Konzentrationskette so schnell als möglich gemessen und die Zeit vom Abstellen der Strahlelektrode gezählt wurde. Die Kurve Potentialdifferenz-Zeit wird aufgenommen und erweist sich als recht stark gekrümmt. Man extrapoliert auf Null und arbeitet so bestimmt genauer, als mittels der Fallpotentialdifferenz. Die Extrapolation macht rund 5 Millivolt aus.

Um sicher zu gehen, daß Apparat und Methode einwandfrei seien, wurde ein Paschenscher Versuch reproduziert.[1])

Tropfelektrode 5,57 n. H_2SO_4 ($s = 1{,}169$) ohne Hg_2SO_4.

Wert nach Paschen	0,906 Volt
„ „ Krumreich	0,910 „
Elektrokapillarkurve, mit der schon an der Tropfelektrode benützten Lösung aufgenommen	0,917 „

Die Meßfehler dürften höchstens 1%, die Undefiniertheit der Mercuroionen 2% Fehler bedingen.

Die Ergebnisse zeigt folgende Tabelle.

Tropfelektrodenpotentiale
in wässerigen und alkoholischen Lösungen von KNO_3.

Gew. Proz. Alkohol	Normalität der KNO_3-Lösung	Temperatur °C	π_m	π_k	$\pi_w = \pi_m - \pi_k$	Wert aus der Elektrokapillarkurve	Differenz %
0	1,00	22,5	0,828	0,055	0,773	0,777	0,5
10	0,3941	17,5	0,656	0,020	0,636	0,628	1,3
30	0,2880	20,0	0,628	0,042	0,586	0,604	3,0
50	0,1912	17,8	0,550	0,063	0,487	0,479	1,7
70	0,1013	19,4	0,545	0,096	0,449	0,451	0,5
90	0,006885	19,0	0,451	0,030	0,421	0,405	4,0

Die Fehler liegen also fast immer unter den vorauszusehenden 2%. Man hätte jedoch erwarten sollen, daß die Potentialdifferenz: Untere Elektrode-Nebenelektrode mit wachsender Alkoholkonzentration regelmäßig abnähme. Denn das Quecksilber wird doch dann immer weniger und weniger angegriffen. Dem ist aber nicht so und daraus wird man schließen, daß der stationäre Zustand bei den verschiedenen Versuchen mit verschiedener Vollkommenheit erreicht wurde. Die Fallpotentialdifferenz scheint theoretisch, wie nach den Ergebnissen der Messungen auch von erheblichen Änderungen der Natur der verwendeten Flüssigkeit unab-

[1]) F. Paschen, Wied. Ann. 41. 49. 1890.

hängig zu sein. Die wahren Tropfelektrodenpotentiale π_w nehmen mit steigendem Alkoholgehalt regelmäßig ab, und es ist nicht wahrscheinlich, daß dies nur auf die Änderung des osmotischen Ionendrucks zurückzuführen ist, sondern wohl auch auf eine Veränderung des Lösungsdrucks. Diese läßt sich aber nicht rein angeben, ehe man Wertigkeit und Konzentration der Mercuroionen in der Lösung kennt. Soweit die Arbeit von Krumreich.

In den gewöhnlichen Säuren, Basen und Salzen scheint somit die Frage nach dem absoluten Nullpunkt des Potentials heute schon recht weitgehend erledigt zu sein, sowohl was die Elektrokapillarkurve, wie auch was die Tropfelektroden betrifft. Allerdings gilt das einstweilen nur dann, wenn man die von Krüger und seinen Schülern untersuchten einfachen Fälle als wirklich die grundsätzlich einfachen ansieht.

Die Deutung jedoch der Abweichungen ist heute noch strittig.

Die Elektrokapillarkurve stimmt, wie wir gesehen haben und worauf auch schon Nernst in seinem Referat über Berührungselektrizität hinwies, in Komplexsalzlösungen, wie KCNS, Na_2S, KJ, nicht überein mit den Forderungen der Helmholtz-Lippmann-Nernstschen Theorie. Das Maximum der Oberflächenspannung ist hier erniedrigt und nach der kathodischen Seite hin verschoben, um so mehr, je komplexer das Salz ist. Die Löslichkeit der benutzten Salze nimmt in der Reihenfolge: Nitrat, Sulfat, Chlorid, Bromid, Jodid, Cyanid, Sulfid ab, die Komplexbildung nimmt in derselben Reihenfolge zu. Gouy hat diese Verhältnisse sehr hübsch dargestellt, indem er die Kurven alle übereinander ins selbe Diagramm zeichnete. Dabei decken sich die absteigenden Äste alle kurz hinter dem jeweiligen Maximum. Bei den Versuchen wurde einer 10%igen K_2CO_3-Lösung an der kleinen Elektrode je nur 1% des komplexbildenden Salzes zugefügt. Die Lösung an der Anode blieb unverändert. Dabei spielt es keine Rolle, ob man die Salze des K, Na, Rb oder Cs verwendet; die Gestalt der Kurven hängt also nur vom Anion ab.

Daß diese Verhältnisse sich analog bei den Tropfelektroden wiederfinden, ist oben schon an Hand von Meyers ursprünglicher Tabelle gezeigt. Wenn nun Krüger aus dem Zusammenfallen der absteigenden Äste schließt, daß Meyers weitere Folgerung, die Erklärung dieser Äste durch Amalgambildung, nicht zutreffe, so leuchtet das bei der großen Ähnlichkeit der Alkalimetalle und bei dem Verhalten der Oberflächenspannung ihrer Amalgame nicht ohne weiteres ein. Über dies Verhalten verdankt man G. Meyer und seinen Schülern zahlreiche Messungen, die weiter unten besprochen werden. Außerdem hält übrigens Krüger seine eigene Theorie für keine vollständige Lösung und auch er ist der Ansicht, daß die Komplexsalzwirkungen noch weiterer Erforschung bedürfen.

Jedenfalls ist aus dem Verhalten der Komplexsalze zu schließen, daß dem Maximum der Oberflächenspannung bei ihnen nicht die Potentialdifferenz Null entspricht, sondern daß dabei einige Wahrscheinlichkeit besteht, daß bei diesem Maximum das Quecksilber negativ geladen sei. Diese letztere Annahme ist wenigstens am einfachsten und deshalb einstweilen zu versuchen.

Bei Tropfelektroden findet man, wie Meyers Messungen erwiesen, dieselben Abnormitäten. Man könnte nun daran denken, daß an ihnen vielleicht infolge von Diffusion eine starke Depolarisation stört, aber das kann nicht in Betracht kommen, denn sie sind negativ geladen gegen die normal sich verhaltenden und nicht positiv. Man kann, wie oben abgeleitet wurde, zeigen, daß zwischen zwei Tropfelektroden nur die Diffusionspotentialdifferenzen übrig bleiben dürften, die man doch nach Nernst-Planck recht gut mit einigen Hundertstel Volt berechnen kann. Übereinstimmende Messungen von Rothmund und Meyer zeigen jedoch, daß die Differenzen in die Zehntel Volt gehen.

Man hat also eine Deutung zu suchen, die dies übereinstimmend abweichende Verhalten der Elektrokapillarkurve und der Tropfelektroden zugleich deutet. Der

Versuch, eine Art chemische Veränderung der Oberflächenspannung anzunehmen durch die Ionen, die die Doppelschicht bilden, ist im Widerspruch mit der Erfahrung, denn im Maximum der Oberflächenspannung hat man nach Nernst, der u. a. diese Ansicht vertrat, keine Doppelschicht mehr, und deshalb müßten die Anomalieen hier verschwinden, was sie nicht tun. Versuche Gouys haben nun tatsächlich eine Beeinflußbarkeit von Lage und Höhe des Maximums durch Zusatz vor allem organischer Stoffe ergeben und hierbei konnte die Höhe manchmal auch vergrößert werden, aber man wird sich hier Krügers Ansicht anschließen und wegen der von Oberflächenspannungsfragen doch ziemlich freien Tropfelektrodenbefunde, die sich ebenso stellen wie die der Elektrokapillarkurve bei den Komplexsalzen, die Anomalieen bei den Komplexsalzen nicht mit den von Gouy beobachteten Tatsachen zu verknüpfen suchen.

In einer 1903 mitgeteilten Arbeit wendete Gouy sich gegen die Lippmann-Helmholtzsche Theorie auf Grund folgender Ergebnisse. Er maß das Potential von normaler KCl-Lösung gegen andere Lösungen in Ketten folgender Art:

$$Hg \,/\, \text{normale KCl-Lösung} \,/\, Hg_{max}$$

Hg_{max} ist eine aufs Maximum der Oberflächenspannung polarisierte Elektrode. So erhielt er:

n. KCl gegen n. KOH	−0,11
n. KCl gegen n. NaCl	±0,00
n. KCl gegen n. KJ	+0,26
n. KCl gegen n. KCl	+0,04
n. KCl gegen n. LiCl	+0,01

Diese Zahlen stimmen jedoch nicht zu Flüssigkeitspotentialen, die sich aus den Nernst-Planckschen Formeln berechnen lassen, z. B. bei folgenden Kombinationen:

	Flüss.-Pot. berechnet	Berechnet aus obiger Zahl	Subtraktion
HCl/H_2SO_4	0,010	0,025	0,010
KCl/HCl	0,028	0,022	0,028
KCl/NaCl	0,005	0,000	0,004
KCl/LiCl	0,008	−0,01	0,007
KCl/KCNS	—	0,161	0,000
KCl/KJ	—	0,247	0,000
KCl/Na_2S	—	0,419	0,000
HCl/LiCl	0,036	—	0,040
$CuSO_4/ZnSO_4$ . . .	0,000	—	0,002

Die Zahlen der letzten Kolumne „Subtraktion" erhält man durch Subtraktion der beiden Potentiale Metall–Lösung, wie sie sich nach der Nernstschen Formel berechnen, von der gemessenen E.M.K. der betreffenden Kette. Sie stimmen befriedigend mit der ersten Kolumne. Gouy kommt ferner zu dem Satz, daß das Kontaktpotential zwischen Metall und gesättigtem Amalgam gleich Null sei, also zu einer thermodynamischen Selbstverständlichkeit, die an den bekannten Meyer-Rothmundschen Messungen bestätigt wird.

Gouy fügte nun neutrale oder saure organische Stoffe zur Lösung und stellte große und mannigfache Beeinflussungen der Elektrokapillarkurve fest, indem er einerseits ohne, andererseits mit dem Zusatz maß, der in normaler, 0,1 n. und 0,01 n. Lösung untersucht wurde. Vergleichslösung war meist Na_2SO_4 in $^1/_2$ n. Lösung. Man kann den Elektrolyten in der ursprünglichen Lösung, wenn er elektrokapillar nicht selbst Besonderheiten zeigt und mit dem organischen Stoff nicht reagiert, variieren, ohne daß die Beeinflussung der Kurve durch den

Zusatz sich ändert. Sie trat meist nur am oberen Teil auf, den sie einigermaßen abschnitt, doch so, daß die neue Kurve eckiger an den früheren absteigenden Ast anstieß, als sie den aufsteigenden verließ. Wenngleich sich zurzeit aus den Ergebnissen nichts Allgemeines weiter entnehmen läßt, seien sie doch mitgeteilt als ein reiches Material von Tatsachen. Zu der Form der Mitteilung ist beizufügen, daß GOUY nicht die Elektrokapillarkurve selbst gibt, sondern er trägt die Potentialdifferenz zwischen der beobachteten und der großen Quecksilberoberfläche gegen die Steighöhe auf. Diese ist reduziert auf ein Rohr, das mit reinem Wasser 1000 mm Steighöhe ergäbe. Für die wahre Elektrokapillarkurve hätte man den aufgetragenen Potentialen eine (unbekannte) Konstante zuzufügen, doch macht das wegen der Ähnlichkeit der Flüssigkeitspotentiale: Große Elektrode–Kleine Elektrode bei Zusatz und ohne solchen fast nie etwas Merkliches aus, abgesehen von einigen Säuren, bei denen die Höhenlage der verschobenen Kurve dann ein wenig anders wird. Erhöhung der Konzentration der Zusätze steigert die Depression der Kurven und ihre Eckigkeit. Die Maxima sind oft um mehrere Zehntel Volt verschoben gegen die ohne Zusätze, so daß hier das Maximum der Elektrokapillarkurve nicht allgemein mit dem Nullpunkt des Potentials zusammenfallen kann.

Hydrolysierende Salze wurden entweder in Mineralsäure gelöst oder gegen solche gemessen. Starke Salze und starke Basen wurden zum Teil in reinem Wasser, nicht in $^1/_2$ n. Na_2SO_4 gelöst und gegen eine Na_2SO_4-Lösung gleichen Äquivalentgehalts gemessen, wobei dann die oben erwähnte Ähnlichkeit der Flüssigkeitspotentiale nicht mehr allgemein zu erwarten ist.

Allgemein nahm die erniedrigende Wirkung zu mit dem Molekulargewicht. Isomere haben oft ganz verschiedenen Einfluß.

Bei den Alkoholen nimmt Depression und Eckigkeit mit der Zahl der OH-Gruppen ab, aber die Wirkung wird bei den Kohlehydraten durch die des großen Molekulargewichts schließlich etwas überkompensiert.

Bei Phenolen ist in abnormer Weise die Abweichung von der absteigenden Kurve größer als die von der aufsteigenden.

Untersucht wurden auch Kohlenwasserstoffe, Ester, Nitrile, Aldehyde und Derivate davon, Ketone und Halogenderivate, Fettsäuren, Aminosäuren und aromatische Säuren, Laktone und Amide, Ureide und Glykoside, wobei sich Amygdalin als äußerst wirksam erwies.

Die organischen Basen und Salze sind in einer anderen Arbeit[1]) untersucht.

Starke Basen und ihre Salze haben ein wenig erniedrigtes Maximum und die absteigende Kurve ist wenig verändert, also umgekehrt als bei den wirksamen anorganischen Stoffen. Nur die Bromide machen durch starke Depression in allen Teilen der Kurve eine Ausnahme.

Mittelstarke und schwache fette Basen und ihre Salze verhalten sich wieder wie die anorganischen Basen, die freien Basen deprimieren stärker als die Sulfate und Phosphate, doch gibt es auch Ausnahmen (Koffein).

Ähnlich verhalten sich die aromatischen Basen und ihre Salze, welch letztere auch weniger erniedrigen.

Ammoniumsalze verhalten sich wie die anorganischen Salze, aber das freie Ammoniak ist abnorm.

Geringer Wasserzusatz, Einfluß nichtwässeriger Lösungsmittel und Temperaturkoeffizient des Maximums ist auch untersucht worden.

Betrachten wir nunmehr das Zusammenfallen des absteigenden Astes an Hand der von G. MEYER besprochenen Ansicht. Er ist der Meinung, daß KRÜGERS Versuche nichts gegen die Amalgamtheorie beweisen, im Gegenteil sie sogar zu stützen vermögen.

---

[1]) GOUY, Ann. chim. phys. (8) 9. 75. 1906.

In einer Abhandlung vom Jahre 1909[1]) gibt er folgende Darstellung. Krügers Bedenken gegen die Amalgamtheorie gründen sich auf

1. das Verhalten der Polarisationskapazität;
2. das Zusammenfallen des absteigenden Astes der Elektrokapillarkurve für alle am Meniskus abgeschiedenen Alkalimetalle.

Krüger bestimmte die Polarisationskapazität C für verschiedene Wechselzahlen $N = m/2\pi$. Warburg[2]) leitete ab, daß bei geringer Konzentration oder Polarisation mit starken Kräften C selbst, bei großer Konzentration aber oder geringen polarisierenden Kräften $C\sqrt{m}$ konstant sein müsse. Nach Krüger ist diese Kapazität gleich der Kapazität der Doppelschicht an der Grenze Quecksilber-Elektrolyt. Er hat Kapazitätsbestimmungen angestellt[3]) an Quecksilber in Lösungen KCNS n. + 0,01 n. HgCNS. Dabei lag das Maximum der Oberflächenspannung bei 0,532 Volt kathodischer Polarisation. Krüger schließt: „Mit Sicherheit können wir also bis zu der Polarisation von 0,6 Volt die Doppelschichtentheorie in bezug auf die Abhängigkeit der Kapazität von der Schwingungszahl als bestätigt und die Amalgambildungstheorie als widerlegt ansehen, was hier, wo wir ein Kaliumsalz in Lösung haben, besonders bemerkenswert ist." Nach Nernst muß, falls die Lösungsdrucke von Hg und K C_1 und C_2 und die Konzentrationen der zugehörigen Ionen c_1 und c_2 sind, die Beziehung gelten:

$$n_1\sqrt{C_1/c_1} = n_2\sqrt{C_2/c_2} \quad .$$

Nach Analogie der verdünnten Lösungen ist eine lineare Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Quecksilbers von der Kaliumkonzentration zu erwarten, die bekanntlich nicht gefunden wurde. Die Amalgamelektrode müßte, falls nur Kalium abgeschieden würde, jenseits des Maximums, einer kathodisch wasserstoffbeladenen Platinplatte gleichen, und für diese kommt bei steigender Beladung bekanntlich $C \cdot \sqrt{m}$ als konstant heraus. Die Krügersche Theorie aber läßt konstante Kapazität erwarten und nimmt keine Amalgambildung an.

Nach Warburg-Meyer hat man es zu tun mit

1. der Konzentrationsänderung des Quecksilbersalzes in der Lösung und
2. der Oberflächenspannungsänderung durch Amalgambildung.

Der Einfluß dieser beiden Vorgänge bildet den Gegenstand der Meyerschen Arbeit.

Wenn man die von Krüger am HgCNS erhaltenen Zahlen betrachtet, so versteht man, daß Meyer die Konstanz von C im Gegensatz zu der von $C\sqrt{m}$ nicht so scharf erkennen konnte, um sie für überzeugend zu halten. Immerhin ist die von C besser als die von $C\sqrt{m}$.

Polarisation	C		$C\sqrt{m}$		
	250	125	250	125	Wechselzahl
0,000	849,6	1163	33670	32600	
0,099	12,4	14,2	499	399	Durchmesser
0,202	10,1	11,5	399	321	der Elektrode
0,418	4,72	5,14	187	144	2,5 mm
0,512	2,86	3,23	113,5	99,5	
0,532	Maximum der Oberflächenspannung				
0,627	2,65	3,16	105	88,5	
0,627	7,53	8,39	299	235	Durchm. 4,5 mm
0,822	1,73	2,22	68,7	62,4	

[1]) G. Meyer, Ztschr. f. phys. Chem. 70. 315. 1909.
[2]) E. Warburg, Ann. d. Phys. 67. 493. 1899; 125. 1901.
[3]) F. Krüger, Ztschr. f. phys. Chem. 45. 1. 1903.

Die MEYERschen Messungen der Oberflächenspannung zeigen nun, daß man nur 0,085 Volt über das Maximum hinaus mit einem K-Amalgam zu tun hat, das nur wenige Zehntausendstel Prozent enthalten wird. Neben einem so verdünnten Amalgam hält MEYER die Existenz von Quecksilbersalz in merklicher Konzentration noch für möglich, so daß diese mit der Amalgamnatur zusammen das elektromotorische Verhalten bestimmen müßte. Die letzte Zahl der KRÜGERschen Tabelle zeigt nicht C, sondern $C\sqrt{m}$ konstant, und das wäre zu erwarten, wenn sich hier vorwiegend nur Amalgam bildete. KRÜGER erklärt die Abweichung durch Überschreitung der Initialkapazität.

Daß ferner die von KRÜGER geforderte Gleichartigkeit des Verhaltens einer mit Wasserstoff beladenen Platinplatte und einer Amalgamelektrode nicht als bewiesen anzusehen sei, erhellt nach MEYER aus Messungen von MEYER und GOEBEL[1]), die zeigen, wie gering die von der Leitungsstromtheorie geforderten Amalgamkonzentrationen sind. Nach GOEBEL enthalten die in Lösungen von $ZnSO_4$, Na_2SO_4, K_2SO_4, Rb_2SO_4 zum Maximum der Oberflächenspannung polarisierten Menisken Metallgehalte von 0,0008 % Zn, 0,0009 % Na, 0,0006 % K, 0,0028 % Rb. Am Ende des absteigenden Astes sind die betreffenden Zahlen: 0,01, 0,0009, 0,0014, 0,0033. MEYER fordert den Nachweis, daß so verdünnte Amalgame sich wie wasserstoffbeladene Platinplatten verhalten, um so mehr, als die Oberflächenspannung nicht lineare Abhängigkeit von der Konzentration zeigt, und er ist der Ansicht, daß in sämtlichen Lösungen bereits auf dem aufsteigenden Ast Amalgam vorhanden ist. GOEBEL hat Zinkamalgame untersucht von den Konzentrationen, wie sie auf dem absteigenden Ast der Elektrokapillarkurve eines mit $ZnSO_4$-Hg beschickten Kapillarelektrometers angenommen werden. Er gibt an, daß sich am Meniskus so viel Hg-Salz befindet, daß es das elektromotorische Verhalten des Metalls merklich beeinflußt. Damit wäre für ein solches Kapillarelektrometer nachgewiesen, daß die nämlichen beiden Vorgänge, Abnahme des Quecksilbersalzgehalts und Amalgambildung vom aufsteigenden Ast an über das Maximum hinweg bis weit auf den absteigenden Ast in stetiger Veränderung sich abspielen, womit die ausgezeichnete Stellung des Maximums wegfiele. MEYER hält nun in Lösungen, wo sich Alkaliamalgam bilden kann, dasselbe Verhalten für wahrscheinlich und hält auch das Maximum bei den KRÜGERschen Kapazitätsmessungen nur für einen Punkt einer gleichsinnig fortschreitenden Zustandsänderung, also nicht für den von KRÜGER angenommenen ausgezeichneten Punkt. Er kommt zu folgende Schlüssen[2]):

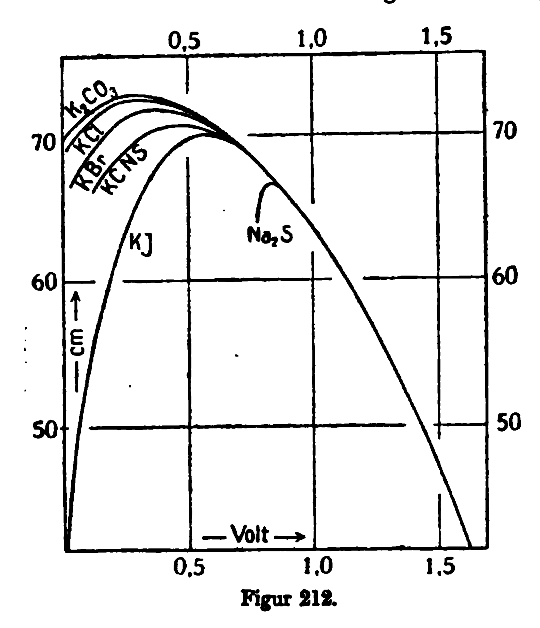
„Ein sicheres Urteil, ob die KRÜGERschen Messungen die Unzulässigkeit den Amalgambildungstheorie dartun, oder als eine Bestätigung derselben aufzufassen sind, wird man wohl erst dann gewinnen, wenn die Kapizitätsmessungen bei Polarisationen vorgenommen sind, welche weiter über das Maximum der Oberflächenspannung hinübergreifen als die bis jetzt vorliegenden, und wenn die Kapazität verdünnter Amalgame untersucht ist.

Eine Erklärung für das Zusammenfallen der absteigenden Äste der in Lösungen von Alkalisalzen erhaltenen Elektrokapillarkurven liefern Betrechtungen von GOEBEL über das elektromotorische Verhalten von Alkaliamalgameu. GOEBEL fand, daß der Zusatz von Alkalimetall am elektromotorischen Verhalten des Quecksilbers so lange nichts ändert, als die Oberflächenspannung gleich bleibt. Im selben Konzentrationsgebiet, wo die letztere sich stark ändert, ändert sich auch das elektromotorische Verhalten fast sprungweise, bei weiterem Metallzusatz dann nur noch wenig. Graphische Darstellung des elektrokapillaren und des elektromotorischen Verhaltens verdünnter Amalgame als Funktionen der Metallgehalte zeigt folgendes Bild. Die Teile der Kurven für beide Vorgänge, die den

[1]) A. GOEBEL, Inaug.-Diss. Freiburg i. Br 1913.

[2]) G. MEYER, Über die Kapillaritätskonstanten von Amalgamen. Verh. d. Deutschen. Phys. Ges. XIII. 793. 1911.

starken Änderungen zugehören, fallen unter demselben Neigungswinkel, für die verschiedenen Metalle nur wenig verschieden, steil gegen die Abszissenachse ab. Für jedes Alkalimetall ist die Differenz der zum Anfang und zum Ende des absteigenden Astes gehörenden Oberflächenspannungen gleich der oben genannten, nahezu sprungweisen Änderung der Oberflächenspannung. Und die Differenz der Polarisationsspannungen am Anfang und am Ende des absteigenden Astes ist gleich der Änderung des elektromotorischen Verhaltens, die die Änderung des kapillaren Verhaltens begleitet. Dies Verhalten steht im Einklang mit dem Satz von GOUY, wonach die absteigenden Äste der Elektrokapillarkurven in Lösungen von Alkalisalzen durch Verschiebung längs der Abszissenachse zur Deckung gebracht werden (Fig. 212). Diese Beziehungen sind übrigens nach G. MEYER nicht so beweisend für die Amalgamtheorie, daß sie jede andere Erklärung ausschließen, werden aber nach ihm unter allen Umständen einer Reihe von zum Teil nicht vermuteten Erscheinungen gerecht."



Figur 212.

Man verdankt GOUY auch noch zahlreiche andere Untersuchungen auf dem Gebiet der Elektrokapillarität.[1]) Auch er will nichtelektrische Beeinflussungen der Elektrokapillarität annehmen neben den elektrischen. Die Elektrode und die Ionen in der Lösung sollen derartigen nichtelektrischen Anziehungskräften unterliegen und ebenso sollen sich die unzerfallenen Moleküle der gelösten Stoffe verhalten. Als Hinweis darauf wird die Änderung der Elektrokapillarkurve durch kleine Mengen organischer Nichtelektrolyte aufgefaßt. Diese Moleküle sollen Dipole sein und unter dem Einfluß des Feldes am Meniskus sich orientieren und damit als Doppelschicht wirken. Das Verhältnis k der maximalen Oberflächenspannungen von Quecksilber in zwei verschiedenen Lösungsmitteln läßt sich kapillarelektrometrisch messen. GOUY hat eine Reihe derartiger Messungen gemacht und dann für dieselben Lösungen auch Werte der absoluten Oberflächenspannung beim Maximum gemessen nach der Methode der flachen Tropfen. Er maß dabei die Höhe und den Radius flacher, kreisförmiger Tropfen, die zum Maximum der Oberflächenspannung polarisiert waren. Ein Teil seiner Zahlen, bei 18° erhalten, ist in folgender Tabelle wiedergegeben:

Lösung	a mg/mm	k	$a/k = a\,Hg - H_2O$
H_2SO_4 0,5 molar	43,48	0,9991	43,52
H_2SO_4 0,167 molar	43,30	0,9953	43,50
Na_2SO_4 0,5 molar	43,56	1,0017	43,49
HCl 1 molar	43,15	0,991	43,54
KBr 1 molar	42,62	0,979	43,54
KJ 1 molar	40,86	0,940	43,46
			Mittel 43,51

[1]) GOUY, Compt. rend. 131. 255. 835. 939. 1900; Ann. chim. phys. (7) 29. 145. 1903. (8) 8. 291. 9. 75. 1906; Compt. rend. 146. 612. 1374. 1908; Jahrb. f. Elektrochem. 13. 346.

Die Zahlen beziehen sich auf ganz frische Oberflächen, auf älteren, namentlich in reinem Wasser, ist a kleiner.

Einfachere und zwangläufigere Theorieen als die MEYERsche werden jedoch meist bevorzugt und so scheint zurzeit die durch KRÜGER fortgeführte Theorie mehr Aussichten zu haben. KRÜGER hat auch eine Theorie der Abweichungen gegeben, die im folgenden kurz geschildert ist, und die schließlich eine Art Vereinigung der früheren Theorien mit einer kleinen Abänderung ist. Diese Abänderung besteht darin, daß auf Grund von Analogieschlüssen eine momentane Einstellung der Salzkondensation auf der Quecksilberoberfläche angenommen wird und nicht eine sehr langsame, wie WARBURG wollte. So ergibt sich die erweiterte LIPPMANNsche Gleichung:

$$\frac{d\gamma}{dE} = -h - F(k-1)c \cdot dx \quad .$$

Darin ist k der die Kondensation bestimmende Verteilungskoeffizient in der dx dicken Kondensationsschicht, in deren Nähe die Konzentration c an Quecksilbersalz herrscht. F ist 96500 Coulomb. Beim Maximum der Oberflächenspannung führt also Dehnung der Oberfläche nicht zu einer Änderung der Konzentration an der Oberfläche. Die elektrische Flächendichte muß also der Kondensationsdichte entgegengesetzt gleich sein. Das Maximum liegt also nicht genau beim absoluten Nullpunkt der Potentialdifferenz, sondern verschoben nach der kathodischen Seite hin und erniedrigt, anscheinend um so mehr, je komplexer das Salz ist. Nach Messungen der Polarisationskapazität ist die Verschiebung bei Lösungen der typischen Salze und Säuren gering. KRÜGER nimmt an, daß Komplexität der Salze die Kondensation verstärkt, bemerkt jedoch, daß hier weitere Klärung noch vonnöten sei. Seine Theorie ist, wie man bemerkt, auf das Ergebnis angelegt, daß die Tropfelektroden dasselbe Potential annehmen müssen wie die zum Maximum der Oberflächenspannung polarisierten Elektroden. Hat man stark genug polarisiert, so entfällt der Einfluß der alsdann verschwindend kleinen Kondensation, die immer identische Doppelschicht herrscht ganz vor und der betreffende Teil des absteigenden Astes muß also immer dieselbe Lage haben. Das Zusammenfallen aller absteigenden Kurven erstreckt sich bei den gewöhnlichen Salzen, Säuren und Basen nach KRÜGERS Annahme rückwärts über das Maximum hinaus, und damit erhält dieses eben die Bedeutung, die ihm OSTWALD ursprünglich zuschrieb, und bildet das Hilfsmittel zur Bestimmung des absoluten Nullpunkts der Potentialdifferenz.

FREUNDLICH[1]) hat sich mit den Fällen beschäftigt, wo die absteigenden Äste verändert sind, doch hat man hier noch keine Tropfelektroden untersucht. Seine Erklärung für das Zusammenfallen des Tropfelektrodenpotentials mit dem bei maximaler Oberflächenspannung hat KRÜGER beanstandet und er wies nach, daß WARBURG bei seinen thermodynamischen Ansätzen umkehrbare Konzentrationsänderungen durch die Polarisation im Auge hatte und daß somit die Bemerkungen FREUNDLICHS über Restströme und Einwände von SMITH gegen die WARBURGsche Theorie auf Mißverstehen wesentlicher Punkte der WARBURGschen Theorie zurückzuführen sind.[2])

Die Lage des absoluten Potentials Metall–Lösung läßt sich also, wie wir sahen, bei Annahme des LIPPMANN-HELMHOLTZ-NERNSTschen Standpunkts unter Beiziehung der zum Teil im Anschluß an WARBURGS Theorie erhaltenen KRÜGERschen Theorie der Abweichungen als bestimmt ansehen durch die Elektrokapillarkurve und die Tropfelektrodenpotentiale. Für diese Auffassung spricht, abgesehen von ihrer Einfachheit und Fruchtbarkeit, das Zusammenfallen der Kurven bis rückwärts über das Maximum hinaus, ferner daß die Differenz

[1]) H. FREUNDLICH, Kapillarchemie. 200. 1909.
[2]) H. FREUNDLICH, Ztschr. f. Elektrochem. 19. 622. 1913.

der Spannungen, die man zur Erreichung des Maximums braucht, dieselbe ist wie die der Kette aus diesen Lösungen, endlich daß die Tropfelektroden in diesen Lösungen nur noch Potentialdifferenzen gegeneinander zeigen, die den kleinen Diffusionspotentialen gleich sind, und auch die Elektrokapillarkurven, die man mit verdünnten Amalgamen aufnahm.

Die Fehlergrenze der genaueren Meßmethode der Elektrokapillarkurve — die größere Unsicherheit der Tropfelektroden geht aus dem vorigen hervor — beträgt rund 0,01 Volt. Daher kann man als

absolutes Potential der Normal-Kalomelelektrode bei 18° —0,56 Volt
„ „ „ 0,1-Normal-Kalomelelektrode —0,612 „

ansehen.

Palmaer und früher Amelung haben nach einem Vorschlag Nernsts eine Art Nullmethode benutzt, um Fehler durch nicht völlige Entladung von Tropfelektroden zu umgehen. Wenn man durch Verdünnen die Lösung eben erhalten hat, worin die Tropfelektrode und die ruhende gleiches Potential haben, sollte osmotischer Druck und Lösungsdruck gleiche Werte haben. Aber einmal müßte unvollständige Entladung umgekehrt auf die Zahlen wirken und dann zeigt die Krügersche Theorie der Abweichungen, daß man mit dieser Methode keine anderen Ergebnisse erhalten kann als mit der gewöhnlichen Tropfelektrode oder der Elektrokapillarkurve. Der Palmaersche, an H_2S-Lösungen und KCN-Lösungen gewonnene Wert —0,574 Volt[1]) für die 0,1 normale Kalomelelektrode kann also danach nicht richtig sein. Amelung und später Moss und Smith[2]) haben auch experimentell die Richtigkeit dieser Einwände gezeigt.

Gibt man die Richtigkeit des angeführten Potentialsprungs zu, so kann man aus ihm alle anderen Berührungspotentiale ableiten und gelangt dabei zu Zahlen, die auch durch ganz unabhängige andere Messungen gestützt werden. Das gilt z. B. von den Messungen von H. G. Möller an Wasserstoffblasen in Elektrolyten auf Quecksilber oder anderen Metallen. Der Randwinkel Wasserstoff-Metall geht bei demselben Potential durch ein Maximum wie die Oberflächenspannung Metall-Elektrolyt. Letzteres läßt sich unmittelbar natürlich nur bei Quecksilber angeben, und bei den anderen Metallen, die Möller benutzte, muß die Berechnung des absoluten Potentials dafür eintreten. Nickel, Silber und Kupfer in 0,1 normaler Schwefelsäure ergaben gute Übereinstimmung mit den aus den oben angenommenen absoluten Potentialen berechneten Zahlen.

Noch eine andere Bestätigung liegt vor, deren Grundgedanke von v. Lerch stammt. Er wies darauf hin, daß die Zusammensetzung eines radioaktiven Niederschlags, wie man ihn durch Eintauchen eines Blechs in eine radioaktive Lösung bekommt, abhängen muß von dem absoluten Potentialsprung, der sich an der Oberfläche dieses Blechs einstellt und der wegen der winzigen Mengen der radioaktiven Stoffe von ihnen nicht abhängen kann.

v. Hevesy hat dies sehr schön zur Bestimmung der absoluten Potentialdifferenzen verwertet, indem er aus Kupfer- oder Silberlösungen auf Bleche dieser Metalle je zwei radioaktive Stoffe auf einmal ausschied, z. B. RaB und RaC, ActB und ActC oder ThB und ThC, und das Potential aufsuchte, wo diese Stoffe im selben Verhältnis sich auf den Blechen abschieden, in dem sie in der Lösung enthalten waren. Wiederum lagen die Potentiale sehr nahe an den kapillarelektrisch gefundenen.[3])

Krouchkolls Messungen über Dehnungsströme lassen eine quantitative Bestimmung der absoluten Potentiale nicht zu, weil bei den Messungen die Ionenkonzentrationen nicht definiert waren. Aber dies wird sich ja nachholen

[1]) W. Palmaer, Ztschr. f. phys. Chem. 59. 129. 1907.
[2]) H. Moss und W. J. Smith, Phil. Mag. (6) 15. 478. 1908.
[3]) G. v. Hevesy, Phys. Ztschr. 13. 715. 1912.

lassen und so mag die Methode hier beschrieben werden, da sie große Vorteile zu bieten scheint. Ein gedehnter Draht ladet sich in einer Lösung neben einem sonst gleichen ungedehnten auf, da bei der Dehnung frische Oberflächen entstehen und an diesen damit Änderungen der Doppelschicht und der Konzentration sich einstellen müssen. Polarisation erlaubt, den Dehnungsstrom bei einem bestimmten Maß zu vernichten und dann seine Richtung umzukehren. PELLAT[1]) hatte bei Quecksilber diese Erscheinung bereits unter den Händen gehabt und war auf denselben Nullpunkt gekommen wie bei der Untersuchung der Tropfelektroden. Die Versuche KROUCHKOLLS betrafen Silber, Blei und Kupfer und lieferten Zahlen, die zu den bisher besprochenen offenbar passen. J. BILLITZER[2]) hat sie u. a. bestätigt und verbessert.

Man hat schließlich auch Strömungsströme und Ströme durch fallende Teilchen oder die Wanderung kolloidaler Teilchen zur Bestimmung des absoluten Nullpunkts verwenden wollen, aber hier liegen die Verhältnisse offenbar verwickelt, so daß nicht näher darauf eingegangen werden soll.[3])

Von Interesse sind schließlich einige Bewegungserscheinungen, die zur Vorführung der Elektrokapillarität benutzt werden können. Da ist z. B. das von KÜHNE (Heidelberg) angegebene Quecksilberherz. Ein Quecksilbertropfen von 2—3 cm Durchmesser wird auf ein Uhrglas gebracht und mit verdünnter Schwefelsäure bedeckt, die einige Tropfen sehr verdünntes Kaliumbichromat enthält. Eine Stopfnadel oder sonst ein spitzes Eisendrahtstück wird eben bis zur Berührung an den Tropfen herangebracht, z. B. durch einen Kork befestigt. Bei der Berührung wird der Tropfen Kathode, seine Oberflächenspannung wächst und er zuckt zusammen, löst dadurch die Verbindung und so wiederholt sich das Spiel in sternförmigen Bewegungen wohl eine halbe Stunde lang. Schon die Berührung des Tropfens mit einem Kristall von Kaliumbichromat genügt, um den Tropfen durch Änderung des Potentialsprungs zu einer unregelmäßigen Bewegung zu bringen.

Der zu erwartenden Reziprozität entsprechend wird man bei Veränderung einer Quecksilberoberfläche einen Strom erhalten und in den Dehnungsströmen haben wir etwas Derartiges schon vorausgenommen. BREGUET hat mittels dieser Erscheinungen ein Kapillartelephon konstruiert, das später allerhand Verbesserungen erfuhr. So hat LOVÉN ein 1,5—2 cm langes, in der Mitte eingezogenes, sehr dünnes Glasrohr, das Quecksilber und in der Einschnürung eine Spur verdünnte Schwefelsäure enthält, aber keine Spur Luft, leicht aufgehängt, an einer dünnen Holzmembran befestigt. Von den beiden Quecksilberteilen gehen die Leitungen zu einem ebensolchen Empfänger. Die Wirkung ist zwar schwach, aber in der Qualität vorzüglich und darin eher besser als die des gewöhnlichen elektromagnetischen Telephons. BORUTTAU brachte als Füße für die Aufhängung zwei ebensolche Kapillarröhrchen an und verbesserte durch Hintereinanderschaltung von mehreren die Leistung des Instruments.[4]) KRÜGER erwähnt in seinem Artikel „Elektrokapillarität"[5]) noch einen Motor, den LIPPMANN aus einem Bündel Kapillaren aufbaute, und daß ein Modell eines Kapillarmotors im Deutschen Museum in München aufgestellt ist.

v. HEVESY hat die kapillarelektrischen Erscheinungen im Schmelzfluß und mit flüssigen Metallen (Quecksilber, Zinn, Blei) untersucht und wenn die Kon-

[1]) H. PELLAT, Journ. de phys. (4) 7. 195. 1908. Siehe auch N. A. HESEHUS, ebenda. 7. 530. 1908.

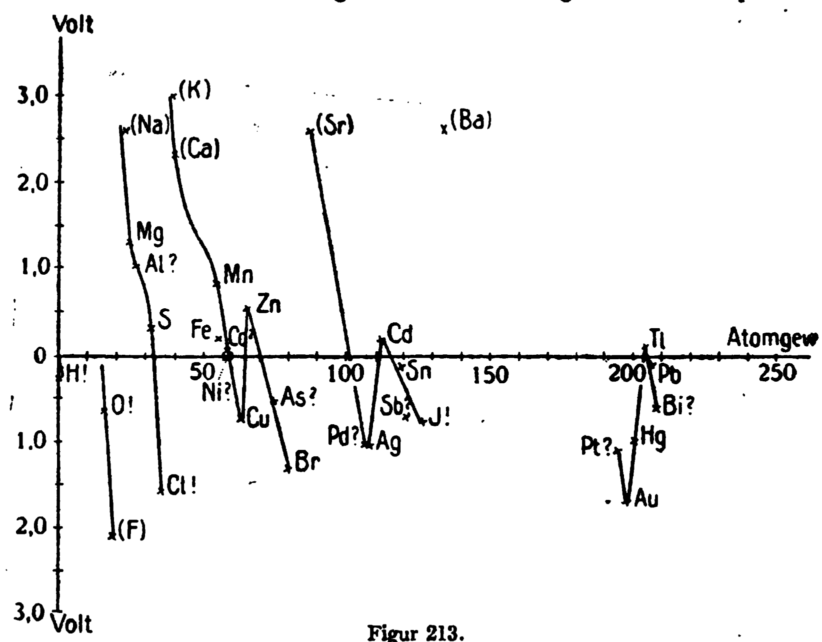
[2]) J. BILLITZER, Ztschr. f. Elektrochem. 14. 624. 1908.

[3]) Siehe dazu H. FREUNDLICH und E. MÄKELT, Ztschr. f. Elektrochem. 6. 161. 1909, daselbst auch die zugehörige Literatur; ferner J. BILLITZER, Ztschr. f. Elektrochem. 8. 638. 1902; Ann. d. Phys. 11. 902. 1903.

[4]) H. BORUTTAU, Phys. Ztschr. 7. 229. 1906.

[5]) F. KRÜGER, Handwörterbuch der Naturwissenschaften. Herausgegeben von KORSCHELT, LINK, OLTMANNS, SCHAUM, SIMON, VERWORN und TEICHMANN. Jena (Fischer) 1912. Bd. III. 440.

zentration des Elektrodenmetalls ausreichend klein war, auch Polarisation und etwa parabelförmige Elektrokapillarkurven erhalten.[1]) Gemische von KCl, KJ-KCl, NaJ-NaCl, NaJ, LiCl-KCl, $LiNO_3$-KNO_3 usw. dienten als Elektrolyte. Geschmolzenes Metall unter seinen geschmolzenen Halogeniden war unpolarisierbar.



Figur 213.

An der Grenze zweier nichtmetallischen Flüssigkeiten treten nun ähnliche Verhältnisse auf wie im Kapillarelektrometer. Sie sind aber wegen der gegenseitigen Löslichkeit der Flüssigkeiten schwer rein zu untersuchen und deshalb wohl erst wenig behandelt. Die Systeme Äther-Wasser, gesättigt mit Urannitrat (28 Volt) und Schwefelkohlenstoff-Wasser lieferten eine Elektrokapillarkurve ungefähr normaler Form. Später hat v. LERCH am System Wasser-Benzol bei Zusatz von verschiedenen anorganischen und organischen Stoffen mit der Steighöhenmethode ähnliche Messungen angestellt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit großer Wahrscheinlichkeit der absolute Potentialsprung Metall-Lösung im Fall Quecksilber-Elektrolyt hat bestimmt werden können und daß somit die Angabe absoluter Potentialsprünge, bezogen auf die Normal- oder Zehntel-Normal-Kalomelelektrode (−0,56 bzw. −0,612 Volt), möglich geworden ist.

Die Potentialkommission der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie und Elektrochemie hat es unternommen, die Potentialmessungen an galvanischen Ketten zu sammeln und in zwangloser Reihenfolge herauszugeben. Davon sind bisher zwei Bände erschienen.[2])

Die Einzelwerte der Potentiale sind daselbst nachzusehen, da der beschränkte Raum ihre Wiedergabe an dieser Stelle verbietet.

Den Zusammenhang der absoluten Potentiale mit der Stellung der Metalle im periodischen System hat W. PALMAER in einer sehr interessanten Arbeit[3]) behandelt. Aus der ihr entnommenen Kurventafel (Fig. 213) kann man die hier bestehenden Gesetzmäßigkeiten und schätzungsweise auch die Lage noch nicht bestimmter Potentiale bestimmen.

[1]) G. v. HEVESY, Ztschr. f. phys. Chem. 74. 443. 1910.
[2]) R. ABEGG, FR. AUERBACH und R. LUTHER, Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wässerigen Elektrolyten. — FR. AUERBACH, 1. Ergänzungsheft dazu.
[3]) W. PALMAER, NERNST-Festschrift (W. Knapp, Halle a. S.).

Thermoelektrizität.

VON K. BAEDEKER †[1]).

(Die Literatur ist bis Ende 1916 berücksichtigt.)

Die im folgenden Abschnitt behandelte Erscheinungsgruppe umfaßt folgende drei stets zusammen auftretenden Grundphänomene.

1. Wenn in einem Leiterkreis, der aus zwei verschiedenen, sich in zwei Punkten berührenden metallischen Leitern besteht, die eine Berührungsstelle erwärmt wird, so entsteht ein elektrischer Strom, der Thermostrom. Seine Größe bestimmt sich nach OHMS Gesetz durch den Widerstand des Leiterkreises und eine — bei geöffnetem Kreis elektrometrisch meßbare — elektromotorische Kraft, die nur von der Natur der Leiter und der Temperatur ihrer Berührungsstellen abhängt, die thermoelektromotorische Kraft.

2. Fließt durch die Berührungsstelle zweier verschiedener metallischer Leiter ein elektrischer Strom, so wird dort eine gewisse Wärmemenge produziert oder verbraucht, die von der Joulewärme unabhängig ist. Man bezeichnet diese Erscheinung nach ihrem Entdecker als Peltiereffekt.

3. Fließt ein elektrischer Strom durch einen homogenen, aber ungleich temperierten Leiter, so entsteht in jedem Volumelement eine gewisse (positive oder negative), auch von der Joulewärme unabhängige Wärmemenge. Diese von Lord KELVIN gefundene Erscheinung heißt nach ihm Thomsoneffekt.

Daran anschließend soll das wahrscheinlich mit den thermoelektrischen Erscheinungen in engem Zusammenhang stehende Phänomen der spontanen Abgabe negativer Elektrizität durch erhitzte metallische Leiter besprochen werden, für das von RICHARDSON[2]) der Name thermionische Emission vorgeschlagen worden ist.

Historische Übersicht.

Bei Gelegenheit von Versuchen über Kontaktelektrizität wurde von SEEBECK im Jahre 1821 das Phänomen der Thermoelektrizität entdeckt. Die durch Zufall gemachte Beobachtung einer scheinbaren Abweichung von VOLTAS Gesetz der Spannungsreihe bei einer Kombination von Wismut und Kupfer wurde von ihm sogleich auf ihre wesentliche Ursache einer Erwärmung durch die Hand zurückgeführt und mit Konsequenz weiter verfolgt.[3]) So glückte ihm die Aufstellung des ersten wichtigen Gesetzes über diese Erscheinung, des Satzes von der thermoelektrischen Spannungsreihe. Von historischem Interesse ist die Tatsache, daß schon bald darauf, 1825, die Thermoelemente ihre erste wichtige Anwendung fanden, da OHM sie als einzige hinreichend konstante Stromquelle bei den Beobachtungen benützte, die er zur Verifizierung seines Satzes anstellte. Auch die Anwendung zur Beobachtung sehr kleiner Temperaturdifferenzen und weiterhin für die Wärmestrahlung fällt ins erste Jahrzehnt nach der SEEBECKschen Entdeckung. Sie wurde etwa 1830 ziemlich gleichzeitig durch NOBILI und durch MELLONI erfunden.

---

[1]) Dieser Aufsatz war von dem Verfasser schon 1913 im wesentlichen fertiggestellt. Der ausgezeichnete Physiker fiel bekanntlich als eines der ersten beklagenswerten Opfer des Krieges. Die Ergänzung des Aufsatzes bis 1916 wurde vom Herausgeber ausgeführt.

[2]) O. W. RICHARDSON, Phil. Mag. (6) 17. 813. 1909.

[3]) A. SEEBECK, Gilb. Ann. 73. 115. 430. 1823. Pogg. Ann. 6. 133. 253, 1826.

Auch die von PELTIER im Jahre 1834[1]) entdeckte Wärmewirkung des Stroms in den Berührungsflächen der Leiter ist durch Zufall gefunden. Hier hinderte aber wohl die Unvollkommenheit der kalorischen Meßmethoden eine genauere Erforschung, so daß keinerlei weitere Tatsachen darüber erkannt wurden, nicht einmal der enge Zusammenhang mit der Thermoelektrizität. Dieser wurde erst von HELMHOLTZ[2]) 1847 theoretisch als eine Folge des Satzes der Erhaltung der Kraft erkannt. Die aus dieser Überlegung hergeleiteten Sätze konnte HELMHOLTZ nicht an der Erfahrung prüfen. So blieb ihm verborgen, daß sie zwar in ihrer Grundlage richtig, aber unzulänglich waren. Die vollkommene und bis jetzt unübertroffene theoretische Behandlung des Gegenstandes vom Standpunkt der Wärmelehre lieferte erst 1856 Sir WILLIAM THOMSON. Er erkannte zunächst theoretisch, daß die bisherigen Beobachtungen über thermoelektrische Kräfte mit dem Entropiesatz in Widerspruch sein mußten, wenn nicht außer dem PELTIERschen Effekt noch eine zweite reversible Wärmewirkung, und zwar in den homogenen Leiterteilen aufträte, und er wies diese zweite Wirkung, die noch jetzt zu den diffizilsten Beobachtungen auf dem Gebiet gehört, im Jahre darauf auch experimentell nach. Da THOMSON außerdem als erster die Grundsätze der Thermoelektrizität der Kristalle feststellte und auch Beobachtungen über die akzidentell, durch Spannung, Torsion usw., auftretenden thermoelektrischen Wirkungen anstellte, kann er als der wesentlichste Förderer des Gebiets bis heute angesehen werden.

Die THOMSONsche Theorie der Thermoelektrizität enthält, wenigstens soweit sie eindeutige Aussagen zuläßt, die Voraussetzung, daß die mit dem thermoelektrischen Strom auftretenden Wärmetönungen streng reversibel erfolgen. Da die Wärmeleitung als irreversibeler Nebenprozeß unvermeidlich ist, hat diese Annahme Bedenken erregt. Die meisten experimentellen Arbeiten der Folgezeit, soweit sie sich nicht rein mit Konstantenbestimmungen beschäftigten, haben sich daher eine direkte Prüfung der THOMSONschen Gleichungen zur Aufgabe gemacht. Die bemerkenswertesten Arbeiten über diesen Punkt stammen von JAHN (1888), BATTELLI (1889), LECHER (1906), CERMAK (1910.[3]) Trotz der großen auf den Gegenstand verwendeten Arbeit sind aber vollkommen bündige Resultate noch nicht erzielt. Indes kann die Theorie jetzt kaum mehr mit Recht angezweifelt werden.

Die Kenntnis der thermoelektrischen Materialkonstanten ist insbesondere durch TAIT (1872—73), NOLL (1894), STELLA (1894), ferner durch LE CHATELIER (1887) und durch HOLBORN und DAY (1900) erweitert worden. Die drei letztgenannten hatten dabei den Zweck der thermoelektrischen Pyrometrie im Auge.

Ein Ausbau der THOMSONschen Theorie wurde mehrfach unternommen, so von F. KOHLRAUSCH (1875), BUDDE (1874—87), H. A. LORENTZ (1885 und 89), BOLTZMANN (1887), PLANCK (1889). Diese Arbeiten, die insbesondere die von THOMSON offengelassene Frage nach dem Sitz der Thermokraft zu entscheiden suchten, lieferten indes keine direkt aus der Erfahrung zu prüfenden Sätze. Eine neue Betrachtungsweise des Gegenstandes brachte erst die Elektronentheorie der Metalle, die durch RIECKE (1898) und DRUDE (1900) begründet wurde. Für die Thermoelektrizität lieferte hier insbesondere H. A. LORENTZ auf Grund seiner vereinfachten Grundannahme nur einer Gattung von Leitungselektronen ein übersichtliches Resultat. Der von ihm gegebene Ausdruck für die Thermokraft genügt den bis dahin bekannten Beobachtungen vollständig, auch entspricht er der THOMSONschen thermodynamischen Theorie. Über dies Ergebnis hinauszugehen, versuchen die letzten Formulierungen der Elektronentheorie der Thermoelektrizität

---

[1]) J. C. PELTIER, Ann. Chim. Phys. II. 56. 371. 1834.

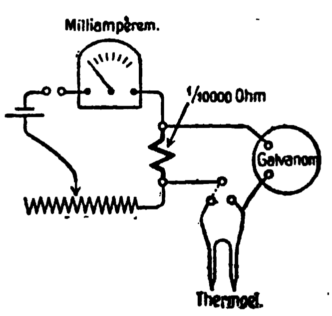
[2]) H. v. HELMHOLTZ, Über die Erhaltung der Kraft. Ges. Abh. 1. Auch in Klassiker der exakten Wissenschaften 1. 43.

[3]) Zitate s. später.

von F. KRÜGER und von K. BAEDEKER (1910): Sie führen den durch die Thermionik (s. S. 732) nahegelegten Begriff des Dampfdruckes der negativen Elektrizität über Metallen in der Theorie der Thermoelektrizität ein und erhalten so einige neue, z. T. noch der experimentellen Bestätigung harrende Resultate. In neuester Zeit hat schließlich BERNOULLI[1]) versucht, auch das PLANCK-EINSTEINsche Theorem des Wirkungsquantums für die Theorie der Thermoelektrizität nutzbar zu machen, hier sind indes bestimmte Resultate gegenwärtig noch nicht abzusehen.

Die Beobachtung der thermoelektrischen Kraft und ihre Ergebnisse.

Die Größenordnung der thermoelektrisch erzeugten elektromotorischen Kräfte erreicht höchstens etwa $^1/_{100}$ Volt, und liegt in vielen Fällen an der unteren Grenze der galvanometrischen Meßbarkeit. Während also einerseits empfindliche Meßmethoden erwünscht sind, so fallen andererseits alle Schwierigkeiten durch Polarisation und Inkonstanz vollständig weg, so daß einfache thermoelektrische Messungen verhältnismäßig leicht genau ausführbar sind. Für gewöhnliche Zwecke wird sich eine Kompensationsschaltung nach Figur 214 empfehlen, bei welcher im eigentlichen Thermokreis nur kleine Widerstände mit festen Kontakten zur Verwendung kommen, und bei der die — grundsätzlich unvermeidliche — Wirkung der Temperatur auf den Widerstand des Elementes selbst nicht stört. Als Galvanometer kommen nur die Typen mit kleinem Widerstand in Frage; für Untersuchung neuer Metallkombinationen wird oft ein Drehspuleninstrument genügen, wenn seine Empfindlichkeit 1 Mikrovolt pro Skalenteil erreicht; für die akzidentell durch Druck, Magnetfelder usw. hervorgerufenen Thermokräfte muß meist ein empfindliches Nadelinstrument gewählt werden, mit 10 oder 100 mal so großer Empfindlichkeit. In diesem letzteren Fall ist von den Beobachtern meist eine direkte Ausschlagmethode bevorzugt worden, weil sie den zeitlichen Ablauf der Erscheinung besser verfolgen läßt, als die Kompensationsmethoden.



Figur 214. Kompensationsschaltung zur Messung thermoelektr. Kräfte.

Die Messung der Temperaturen macht nur dann Schwierigkeiten, wenn es sich um Untersuchung kleiner Präparate, etwa von Mineralien handelt. Da die Wärmeleitung die Lötstellentemperaturen stets auszugleichen strebt, können diese nicht den äußeren Badtemperaturen gleichgesetzt werden. KOENIGSBERGER[2]) bestimmte sie daher gesondert durch isoliert eingefügte Thermoelementchen.

Die größte Sorgfalt ist bei allen thermoelektrischen Messungen auf die Auswahl des Versuchsmaterials zu verwenden, denn die thermoelektrische Kraft ist weitgehend von Reinheit, Härtungszustand und Kristallstruktur abhängig. Nur mit reinen, weichen Metallen lassen sich hinreichend reproduzierbare Resultate erzielen so daß nur solche als Bezugsmetalle (s. S. 703) verwendbar sind. Am einwandfreiesten ist hierbei naturgemäß Quecksilber. Blei, das bequemer zu handhaben ist, ist im reinen Zustand gleichfalls gut verwendbar und ist wegen der Kleinheit seines Thomsoneffektes (s. S. 722) oft benutzt worden. Das größte Temperaturbereich läßt Platin zu. Soweit dies Metall nach den neueren Reinigungsverfahren hergestellt ist, also seit etwa 15 Jahren, zeigt es auch thermoelektrisch eine sehr zufriedenstellende Gleichmäßigkeit. Reines Kupfer scheint auch als Vergleichs-

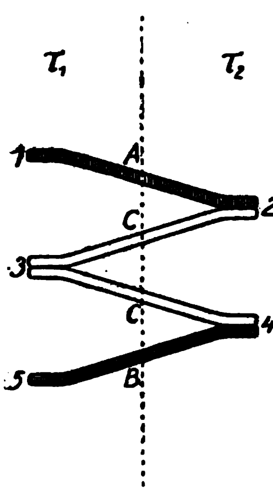
[1]) A. BERNOULLI, Ber. deutsch. phys. Ges. 13. 573. 1911.
[2]) J. KOENIGSBERGER und J. WEISS, Ann. d. Phys. (4) 35. 14. 1911.

metall gut brauchbar zu sein und hat den Vorteil, daß beim Anschluß ans Galvanometer keine neuen Thermokräfte auftreten können. Es ist vorteilhaft, bei thermoelektrischen Messungen stets eines dieser vier gut untersuchten Metalle zu benutzen, oder die Resultate wenigstens indirekt darauf zu beziehen: nur Messungen an Legierungen sollten vorteilhaft stets direkt gegen eine der Komponenten ausgeführt werden.

Zur Demonstration der thermoelektrischen Kraft eignet sich gut ein hartgelötetes Element aus Eisen und Kupfer, weil es die Erscheinung des Maximums und der Umkehr (s. S. 703f.) bei bequem zugänglichen Temperaturen (etwa 280° und 500°) zeigt.

Resultate.

Sätze von Volta und Magnus. Als Fundamentalsätze über die thermoelektrische Kraft sind eigentlich die zwei Tatsachen anzuführen, die schon in der S. 699 gegebenen Definition liegen: einmal der Voltasche Satz, daß ohne Temperaturdifferenzen in einem Kreise von metallischen Leitern kein Strom entstehen kann, dann der ursprünglich von Magnus[1]) an Quecksilber bewiesene Satz, daß die thermoelektrische Kraft eines Metalles nicht von seiner Gestalt und nicht von der Art der Temperaturverteilung in ihm abhängt. Magnus bewies dies, indem er mit Quecksilber gefüllte Rohre von verschiedenartiger Gestalt an beiden — gleichtemperierten — Enden mit dem Galvanometer verband und nun versuchte, durch irgendeine Art unsymmetrischer Temperaturverteilung Ströme zu erhalten, was nicht gelang. In der Tat führt der Analogieversuch, mit irgendeinem festen Metall ausgeführt, stets zu positiven Resultaten. Die völlige Regellosigkeit der so erzeugten Ströme führt aber zu dem Schluß, daß es sich stets um zufällig durch Struktur- oder Härteverschiedenheiten hervorgerufene Wirkungen handelt. Die Frage, ob zwischen demselben Metall im warmen und kalten Zustand eine thermoelektrische Kraft existiert, ist neuerdings von Hörig[2]) noch einmal an Silber und Nickel durch sorgfältige Versuche geprüft worden. Das Resultat war, daß eine auftretende elektromotorische Kraft nur innerhalb der Versuchsfehler blieb und ± 35 Mikrovolt pro Grad Temperaturdifferenz nicht überstieg.



Figur 215.

Die thermoelektrische Spannungsreihe. Aus den genannten Sätzen leiten wir den Satz von der thermoelektrischen Spannungsreihe ab, die sich so formulieren läßt: Die thermoelektrische Kraft zweier Leiter gegeneinander ist gleich der Differenz ihrer thermoelektrischen Kräfte gegen einen dritten Leiter, gleiche Lötstellentemperaturen in den drei Fällen vorausgesetzt. Zum Beweis denken wir uns die Leiter A, B, C wie in Figur 215 zusammengesetzt. Links herrsche die Temperatur τ_1, rechts τ_2. Die Potentialdifferenz zwischen den Stellen 1 und 5 ist infolge der Serienschaltung der Thermoelemente $E_{AC} + E_{CB}$ oder $E_{AC} - E_{BC}$. Nach dem Satz von Magnus kann nun aber auf dem Stück C zwischen 2 und 4 keine Potentialdifferenz herrschen, gleichgültig, ob das bei B gelegene Zwischenstück anders temperiert ist. Wir denken uns also C durch ein ganz auf der Temperatur τ_2 befindliches Stück ersetzt, das nunmehr nach Volta keinen Einfluß auf die Potentialdifferenz zwischen 1 und 5 hat, also fortbleiben kann. Es bleibt dann E_{AB} als Differenz von E_{AC} und E_{BC} übrig.

---

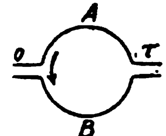
[1]) G. Magnus, Pogg. Ann. 83. 469. 1851.
[2]) H. Hörig, Ann. d. Phys. 43. 525. 1914.

Hiernach ist ein Metall vollständig charakterisiert, wenn man seine thermoelektrische Kraft gegenüber einem ein für allemal zu wählenden Normalmetall als Temperaturfunktion festgestellt hat. Als solches dient vorteilhaft eines der S. 701 charakterisierten Metalle Hg, Pb, Pt, Cu, wenn nicht, wie bei den Legierungen und bei der Untersuchung der Wirkung des Druckes usw. eine andere Wahl vorteilhafter erscheint.

Abhängigkeit von der Temperatur. Ein allgemeines Gesetz für die Abhängigkeit der thermoelektrischen Kraft von den Lötstellentemperaturen in geschlossener Form ist nicht bekannt. Man setzt sie darum am einfachsten als Reihe an, schreibt also die elektromotorische Kraft eines Thermoelementes aus den Metallen A und B, dessen Lötstellen die Temperaturen 0 und $+\tau^0$ haben, z. B.

$$(A, B)_\tau = \alpha\,\tau + \tfrac{1}{2}\,\beta\,\tau^2 + \tfrac{1}{6}\,\gamma\,\tau^3 + \ldots .$$

Über die Wahl der Vorzeichen von α, β, γ bestehen Unterschiede bei verschiedenen Autoren. Wir bezeichnen A als positiv gegen B, wenn, wie in beigezeichnetem Diagramm (Figur 216), der Strom in der kalten Lötstelle von A nach B fließt[1]). Für ein Element (A, B) wird dann der Koeffizient α positiv und β und γ entsprechend gewählt, während (B, A) umgekehrt zu bezeichnen ist, Antimon ist dann das positivste, Wismut das negativste Metall.



Figur 216.

Die Untersuchung einer großen Reihe fester Metalle hat gezeigt, daß man eine weitgehende Annäherung an die Wirklichkeit erhält, wenn man die oben angesetzte Reihe nach dem quadratischen Glied abbricht, also schreibt:

$$(A, B)_\tau = \alpha\,\tau + \tfrac{1}{2}\,\beta\,\tau^2 \quad .$$

Diese Formel, die oft nach AVENARIUS[2]) bezeichnet wird, hat gegenüber anderen, bei denen kompliziertere Funktionen gewählt wurden, um eine bessere Annäherung zu erreichen, den Vorzug, daß sie rechnerisch stets leicht zu handhaben ist. Sie liefert als Ausdruck des MAGNUSschen Satzes für die elektromotorische Kraft bei den Lötstellentemperaturen τ_1 und τ_2 den Wert

$$\alpha\,(\tau_2 - \tau_1) + \tfrac{1}{2}\,\beta\,(\tau_2^2 - \tau_1^2) \quad .$$

Als thermoelektrische Kraft für ein Grad Temperaturdifferenz, die wir künftig als Thermokraft schlechthin bezeichnen wollen, ergibt sich

$$e = \frac{d}{d\,\tau}\,(A, B) = \alpha + \beta\,\tau \quad .$$

Nach dem Satz von der thermoelektrischen Spannungsreihe liefert die AVENARIUSsche Formel aus

$$(A_1, B) - (A_2, B) = (A_1, A_2)$$

die Form

$$(A_1, A_2) = (\alpha_1 - \alpha_2)\,\tau + \tfrac{1}{2}\,(\beta_1 - \beta_2)\,\tau^2$$

und hier die Thermokraft

$$e = (\alpha_1 - \alpha_2) + (\beta_1 - \beta_2)\,\tau \quad .$$

Die Aufstellung von Tabellen der Koeffizienten α und β ersetzt vorteilhaft die früher viel verwendeten „thermoelektrischen Diagramme".

Maxima und Umkehrpunkte der thermoelektrischen Kraft. Die AVENARIUSsche Formel läßt ein Maximum der elektromotorischen Kraft eines

---

[1]) Dies ist die schon von SEEBECK eingeführte, auch von KELVIN akzeptierte und jetzt gebräuchlichere Bezeichnungsweise. Entgegengesetzt z. B. MASCART und JOUBERT, Lehrb. d Elektrizität. S. P. THOMPSON, Elektrizität und Magnetismus 1887.

[2]) M. AVENARIUS, Pogg. Ann. 119. 406. 1863.

Thermoelementes voraussagen für die Temperatur, für die $e = \alpha + \beta\tau$ zu Null wird, also für $\tau_{max} = -\frac{\alpha}{\beta}$; es hat den Wert

$$(A, B)_{max} = -\frac{\alpha^2}{2\beta} .$$

Dies ist durch Beobachtung in vielen Fällen festgestellt worden, wenngleich öfters die Temperatur des Maximums nicht erreichbar ist, oder auch unter -273^0 C gefunden wird. Die Beobachtung der Maxima der elektromotorischen Kräfte E ist deswegen von Bedeutung, weil an diesen Punkten die Thermokraft $e = \frac{dE}{d\tau} = 0$ ist und da zwischen der Thermokraft und der Peltierschen Wärme Π die Beziehung besteht $\Pi = \tau \frac{dE}{d\tau}$, so ist bei ihnen auch die Peltierwärme Null. Einige Thermoelemente zeigen aber nicht bloß ein einziges solches Maximum von E, einen einzigen neutralen Punkt, sondern, wie zuerst Tait beobachtet hatte, mehrere neutrale Punkte. Bringt man die beiden Lötstellen eines Thermoelementes auf die Temperaturen dieser neutralen Punkte, so zeigt dasselbe eine elektromotorische Kraft und liefert einen Strom. Da aber die Peltierwärme in den Lötstellen dabei Null ist, so wird dieser Thermostrom dabei nur von der Thomsonwärme geliefert. Wegen dieser Bedeutung der neutralen Punkte hat in letzter Zeit Dannecker[1]) die Lage solcher neutralen Punkte bei Thermoelementen aufgesucht. Die Lage dieser Nullpunkte hing von der mehr oder minder großen Reinheit der Substanzen ab. Bei Nickel/Kobalt zeigte eine bestimmte Kombination solche neutralen Punkte bei -26^0 und bei 813^0, eine andere Kombination bei $+50$ und $+822^0$ Kobalt/Nickelin gab solche neutrale Punkte bei -70^0 und $+491^0$, in einem anderen Spezimen bei -79^0 und $+450^0$. Endlich gab Kobalt/Neusilber in einer Probe solche Punkte bei -119^0 und $+769^0$, in einer anderen Probe bei -127^0 und $+617^0$.

Wegen der Wichtigkeit dieser mehrfachen neutralen Punkte zur Bestimmung der Thomsonwärme sollten solche Versuche mit möglichst reinen Metallen wiederholt werden.

Bei Thermoelementen, welche mehrfache neutrale Punkte besitzen, reicht die Avenariussche Formel

$$(A\,B)_\tau = \alpha\tau + \tfrac{1}{2}\beta\tau^2$$

nicht aus, sondern man muß dann noch höhere Glieder der Potenzreihe in τ hinzunehmen.

Indes ist gegen das erste Glied der Avenariusschen Formel und überhaupt gegen das lineare Glied der Potenzreihenentwickelung ein Einwand zu erheben. Aus ihr folgt nämlich für die Thermokraft des Elementes

$$e = \frac{d(A\,B)}{d\tau} = \alpha + \beta\tau + \tfrac{1}{2}\gamma\tau^2 \ldots$$

Bedeutet τ absolute Temperaturen, so würde also beim absoluten Nullpunkt $\frac{dAB}{d\tau} = \alpha$ sein, also irgendeinen konstanten Wert erreichen. Aus dem Nernstschen Wärmetheorem dagegen folgt, daß $\frac{d(AB)}{d\tau}$ für alle Thermoelemente für $\tau = 0$ gegen den Wert Null hin konvergiert, so daß $\alpha = 0$ sein muß und daher das lineare Glied aus der Reihenentwickelung verschwinden muß.[2]) Eine experimentelle Untersuchung der Frage, ob wirklich $e = \frac{d(AB)}{d\tau}$ bei der Annäherung an den absoluten

[1]) C. Dannecker, Ann. d. Phys. 42. 1504. 1913.
[2]) S. G. Wietzel, Ann. d. Phys. (4) 43. 605. 1914.

Mikrovolt
$\frac{d.E.}{d.T.}$ gegen Blei.
+35
+30
+25
+20
+15
+10
+5
0
-5
-10
-15
-20
Constantan
Ni II
Ni I
Nickelin
Superior
Neusilber
Kruppin
Co
Pb.
Aurein geglüht
Ag-Cu
Resistin
Manganin
Manganin
Resistin
Pt I
Chronin
Klavierdraht
Stahl
Ferein
0
50
100
150
200
250
300
abs. Temp.

Figur 217.

Nullpunkt zu Null wird, hat zuletzt Wietzel (l. c.) bis zu der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs (14° absolut) vorgenommen, wobei er die Thermokräfte einer Reihe von Metallen und Legierungen gegen Blei untersuchte. Die Resultate seiner Untersuchung stellt für einige der untersuchten Metalle, und zwar für diejenigen, die große elektromotorische Kraft haben, Figur 217 dar. Man sieht, daß bei diesen $\frac{dE}{d\tau}$ im allgemeinen für $\tau = 0$ gegen den Wert 0 hin konvergiert. Indes zeigten andere von Wietzel untersuchten Substanzen, diejenigen mit kleinerer Thermokraft, diese Eigenschaft zunächst nicht. Bei manchen steigt sogar die Thermokraft mit abnehmender Temperatur, bei anderen geht sie bei Temperaturen, die noch weit vom absoluten Nullpunkt entfernt liegen, durch Null hindurch, um dann wieder zu steigen. Namentlich ein gewisses Platin und Reingold verhalten sich derart. Diese Tatsache bildet aber noch keinen Widerspruch gegen die Forderung $\lim \frac{dE}{d\tau} = 0$ für $\tau = 0$, da man ja immerhin bei 14° abs. noch entfernt vom Nullpunkt ist und die Kurven wieder umkehren können. In der Tat fand Kamerlingh Onnes[1]), daß Thermoelemente, welche bis zu der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs diese Abnahme noch nicht zeigen, in den tiefsten Heliumtemperaturen sehr rasch mit ihrer Thermokraft gegen Null konvergieren.

Thermoelektrizität reiner Metalle. In Tabelle I sind die Koeffizienten α und β für reine Metalle gegen Blei zusammengestellt, soweit zuverlässige Daten darüber vorliegen. Wo die Beobachtungen nicht direkt auf Blei bezogen waren, sind die Daten der Tabelle selbst zur Umrechnung benutzt. Wenn nichts anderes angegeben ist, gelten 0 und + 200° als Gültigkeitsgrenzen für die Temperatur.

Tabelle I.

Koeffizienten der Thermokraft reiner Metalle gegen Blei.

$(Me, Pb) = \alpha + \beta\tau$ Mikrovolt.

	α	β	Bemerk.	Beobachter[2])
Lithium	+11,6	+0,039	−180 bis +170°	9.
Natrium	−4,4	−0,021	"	9. 8. 14.
Kalium	−11,8	−0,037	−180 bis 0	14. 8.
Rubidum	−8,3	−0,030	"	13.
Caesium	−0,66	−0,0010	"	13.
Magnesium	−0,12	+0,0020	—	2. 4.
Aluminium	−0,50	+0,0017	—	2. 3. 16.
Zink	+2,5	+0,016	—	2. 4. 5. 16.
Cadmium	+3,0	+0,034	—	2. 3. 4. 16.
Quecksilber	−3,17	−0,0173	—	2. 1.
Kupfer	+2,8	+0,0080	—	2. 3. 4. 16.
Silber	+2,8	+0,0076	—	2. 3. 4. 16.
Gold	+2,8	+0,0064	—	2. 4. 5. 16.
Blei	—	—	—	—
Thallium	+1,86	−0,0076	—	1. 3.
Platin	−3,0	−0,021	—	2. 4. 5. 10. 16.
Iridium	+2,44	−0,0014	−78 bis +100°	14. 6.
Rhodium	+2,17	+0,0005	"	14. 6. 10.
Palladium	−8,2	−0,029	—	6. 4. 5.

[1]) Siehe H. Keesom, Phys. Ztschr. 14. 674. 1913.

[2]) Die hier aufgeführten Zahlen beziehen sich auf die Namen der folgenden Literaturzusammenstellung. Die erstgenannte Zahl gehört immer zu den Werten der Tabelle.

	α	β	Bemerk.	Beobachter
Eisen	+13,4	−0,030	—	2. 4. 16.
Nickel	−23,3	−0,008	—	7. 15.
Kobalt	−20,4	−0,075	—	7. 15.
Wolfram	+1,8	−0,020	−100 bis +100°	11.
Tantal	−0,60	−0,006	"	11. 15.
Zinn	−0,17	+0,0020	—	2. 3. 4. 16.
Antimon, Wismut } s. Tab. IV	—	—	—	—
Tellur	+163	—	α-Modif.	12.
Kohlenstoff	54	—	Graphit	13. 18.
Silicium	+580	—		13. 17.

Literatur zu Tabelle I.

1. E. Englisch, Wied. Ann. **50.** 88. 1893.
2. K. Noll, Wied. Ann. **53.** 905. 1894.
3. W. Steele, Phil. Mag. (5) **37.** 218. 1894.
4. Dewar und Fleming, Phil. Mag. (5) **40.** 95. 1895.
5. W. Jaeger und H. Diesselhorst, Abh. P. T. Reichsanst. **3.** 269. 1900.
6. Holborn und Day, Ann. d. Phys. (4) **2.** 505. 1900.
7. S. Reichardt, Ann. d. Phys. (4) **6.** 850. 1901.
8. H. C. Barker, Am. Journ. Sc. (4) **24.** 159. 1907.
9. A. Bernini, Nuov. Cim. V. Ser. **15.** 29. 1908.
10. R. B. Sosman, Sill. J. (4) **30.** 1. 1910.
11. W. W. Coblentz, Bull. Bur. Stand. **6.** 107. 1909.
12. W. Haken, Ann. d. Phys. (4) **32.** 291. 1910.
13. J. Koenigsberger und J. Weiss, Ann. d. Phys. (4) **35.** 1. 1911
14. Broniewski und Hackspill, C. R. **153.** 814. 1911.
15. H. Pécheux, C. R. **153.** 1140. 1911.
16. G. Wietzel, Ann. d. Phys. (4) **43.** 605. 1914.
17. F. Fischer, R. Lepsius und E. Bärwind, Phys. Ztschr. **14.** 439. 1913.
18. W. C. Moore, Journ. Am. Chem. Soc. **37.** 2032. 1913.

Thermoelektrizität von Verbindungen. Die Metallverbindungen haben in thermoelektrischer Hinsicht ein besonderes Interesse, da sie sich, wie in allen elektrischen Eigenschaften, durch ihr sehr viel unterschiedlicheres Verhalten und durch das häufige Vorkommen von extremen Werten vor den reinen Metallen auszeichnen. In Tabelle II sind eine Reihe in neuerer Zeit gefundener Werte zusammengestellt, die von wohlcharakterisierten Materialien gewonnen sind, was bei den meisten älteren Bestimmungen nicht der Fall ist. Die Beobachtungen über Mineralien rühren von J. Koenigsberger und J. Weiss[1]) her, die die Abhängigkeit von der Natur des Materials genau geprüft haben; diejenigen über den Nernststift von Shearer[2]) und Weissenberger[3]), der auch Auermasse, Magnesia, Epidot, Disthen und Natronglas untersucht hat, die übrigen Werte von Baedeker.[4]) In allen Fällen sind auch die elektrischen Leitfähigkeiten der gleichen Substanzen mit gemessen worden.[5])

---

[1]) J. Koenigsberger und J. Weiss, Ann. d. Phys. (4) **35** S. 1 1911.

[2]) J. S. Shearer, Phys. Rev. **34.** 238. 1912.

[3]) A. Weissenberger, Phys. Ztschr. **15.** 195. 1914. Ann. d. Phys. (4) **49.** 481. 1916.

[4]) K. Baedeker, Ann. d. Phys. (4) **22.** 749. 1907.

[5]) S. L. Brown und L. O. Shuddemagen, Phys. Rev. **5.** 385. 1915 haben ebenfalls die Thermokraft von CuO, Cu_2O, Fe_3O_4 gemessen.

Tabelle II.

Thermoelektrische Kraft einiger Metallverbindungen gegen Kupfer.

(Mikrovolt pro Grad, bei etwa +50°.)

Molybdänglanz ⊥ c-Achse (MoS_2)	−770
Eisenglanz ⊥ Achse (F_2O_3)	−500
Manganit ∥ c-Achse ($MrO(OH)_2$)	−200
Pyrit FeS_2	−200
Magnetit Fe_3O_4	− 60
Kupfersulfid, künstl. CuS	− 6,9
Magnetkies ⊥ c-Achse FeS	+ 26
Cadmiumoxyd, künstl. CdO	+ 30
Ilmenit ∥ c-Achse $FeTiO_3$	+140
Kupferoxydul, künstl. Cu_2O	+500
Nernststift	+500 (bei 650° und darüber).

Eine besondere Stellung unter den Metallverbindungen nimmt das von Baedeker[1]) zuerst untersuchte Kupferjodid ein. Dieser Körper vermag im festen Zustand eine ziemliche Menge Jod zu absorbieren; er nimmt dabei ein beträchtliches elektrisches Leitvermögen an, und auch seine thermoelektrischen Eigenschaften verändern sich erheblich. Die Beziehung zwischen Thermokraft und Leitvermögen ist theoretisch streng ableitbar, wie später gezeigt werden soll (s. S. 734). Es seien deshalb vorläufig nur ein paar Zahlen angegeben, um die Größenordnung der Werte festzustellen.

spez. Widerstand (rel.)	Thermokraft pro Grad gegen Platin	Thermokraft gegen CuJ
1,0	200 Mikrovolt	0
1,72	245 „	45
3,42	290 „	90
31,6	460 „	260

Der spez. Widerstand im ersten Falle war dabei etwa $1{,}08 \cdot 10^{-2}$ Ohm für den Zentimeterwürfel. Das Leitungsvermögen ist daher $\varkappa = 0{,}93 \cdot 10^2$.

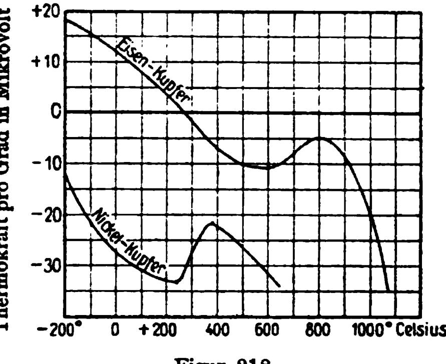
Die Stetigkeit der Thermokraft beim Durchgang durch den Schmelzpunkt. Thermoelektrizität flüssiger Metalle. Modifikationsänderungen. Im Gegensatz zu den übrigen elektrischen Eigenschaften findet beim Schmelzpunkt ein Sprung in der Größe der Thermokraft pro Grad nicht statt. Diese zunächst überraschende Tatsache ist auch von neueren Beobachtern wiederholt festgestellt worden, so von Bernini[2]) und Barker[3]) an Na, Li, K und von Cermak und H. Schmidt[4]) an Hg, Cd, Sn, Pb. Ein im Gegensatz dazu von Koenigsberger[5]) beim Schmelzen von Zinn beobachteter Sprung der Thermokraft blieb so nahe der Fehlergrenze, daß dadurch das genannte Resultat vorläufig nicht unsicher gemacht wird. Dasselbe gilt wohl auch von den Beobachtungen von Siebel[6]). Es wird später (s. S. 733) auch ein theoretischer Hinweis auf die Notwendigkeit dieser Tatsache gegeben werden.

Die genannten Beobachtungen betreffen nur die unmittelbare Umgebung des Schmelzpunktes, sagen aber nichts über den weiteren Verlauf im flüssigen Gebiet aus. Hierüber liegen bisher nur wenige Messungen[7]) vor. Sie zeigen, daß die

[1]) K. Baedeker, Ann. d. Phys. (4) **29**. 566. 1909.
[2]) A. Bernini, Nuov. Cim. V. Ser. **15**. 29. 1908.
[3]) H. C. Barker, Am. Journ of Science (4) **24**. 159. 1907.
[4]) P. Cermak und K. Schmidt, Ann. d. Phys. (4) **36**. 575. 1911.
[5]) J. Koenigsberger, Ann. d. Phys. (4) **35**. 20. 1911.
[6]) K. Siebel, Ann. d. Phys. (4) **45**. 839. 1914.
[7]) F. Braun, Sitzber. Berl. Ak. **18**. 289. 1885.

Metalle sich im geschmolzenen Zustand nicht so einfach verhalten, wie im festen, wenigstens ist die Darstellung durch zweigliedrige Formeln in größeren Temperaturintervallen nicht möglich.

Modifikationsänderungen mit definiertem Umwandlungspunkt sind thermoelektrisch noch nicht untersucht, auch sind wohl geeignete Beispiele dafür schwer aufzufinden. Dagegen sind die Umwandlungen von Eisen und Nickel in den unmagnetischen Zustand öfter thermoelektrisch verfolgt worden. Es findet sich in der Umgebung des kritischen Punktes, also ca. 300° für Ni, ca. 700° für Fe, eine starke, aber stetige Unregelmäßigkeit im Verlauf der Thermokraft. Figur 218 gibt die Beobachtungen von HARRISON[1]) an Eisen und Nickel (gegen Kupfer) wieder. Bei Nickelstahlen zeigt die Thermokraft ein ausgesprochenes Minimum in der Gegend des Überganges von Martensit zu Austenit[2]), ebenso haben HILPERT und HERMANN[3]) sowie BRONIEWSKI[4]) bei Nickel- und Manganstahlen deutliche Analogien des thermoelektrischen und magnetischen Verhaltens gefunden.



Figur 218.

Thermoelektrizität der Legierungen und Amalgame. Die Untersuchung von Legierungen, die schon 1826 von SEEBECK in Angriff genommen war, und seitdem wiederholt wieder aufgegriffen worden ist, hat erst zu übersichtlichen Resultaten geführt, seit sie sich auf der systematischen Kenntnis der Konstitution der Legierungen begründen konnte, also seit dem letzten Jahrzehnt. Die neueren Untersuchungen vollständiger Legierungsreihen, die von diesen Gesichtspunkten geleitet sind, führen zu folgenden Resultaten:

1. Legierungen, die aus einem mechanischen Gemenge von Kristallen der beiden Komponenten bestehen, zeigen thermoelektrische Kräfte, die sich nach der Mischungsregel aus denen der Bestandteile berechnen lassen. Beispiele: Sn–Cd, Zn–Sn.

2. Bei Legierungen, die als feste Lösungen anzusehen sind, weicht die thermoelektrische Kraft stark von dem unter 1. bezeichneten linearen Verlauf ab, und zwar in den meisten Fällen in dem Sinne, daß die Legierung thermoelektrisch negativ gegen die Komponenten ist. Beispiele: Au–Ag, Cu–Ni.

Für Fälle beschränkter Mischbarkeit im festen Zustand ergibt sich das Resultat durch Kombination der Sätze 1 und 2. Beispiele: Bi–Cd, Pb–Sb.

3. Für Legierungen von Metallen, welche Verbindungen eingehen, zeigen sich für die der Verbindung entsprechende Zusammensetzung ausgezeichnete Punkte im Verlauf der Thermokraft. Die Verbindungen können ihrerseits wieder feste Lösungen oder nur Gemenge mit den Komponenten bilden. Je nachdem bestimmt sich der Verlauf der Thermokraft durch den Satz 2 oder 1. Beispiel: Sb–Te mit der Verbindung Sb_2Te_3.

Man wird bemerken, daß diese 3 Sätze ihr vollkommenes Analogon bei der elektrischen Leitfähigkeit haben, wo sie wesentlich früher aufgestellt worden sind.

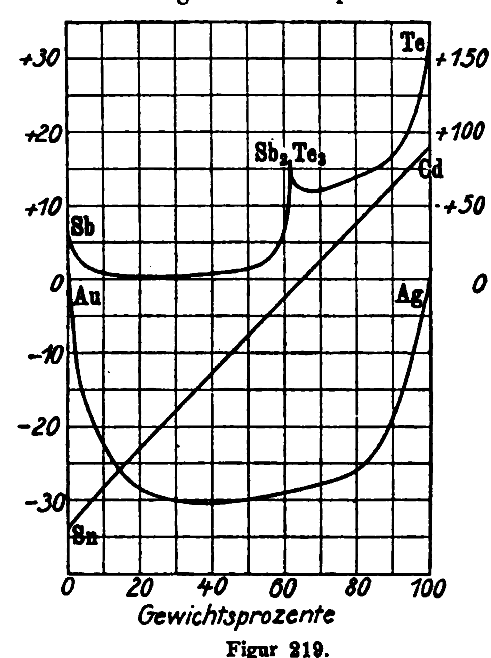
In Figur 219 sind die drei typischen Fälle des Verlaufes der Thermokraft an Beispielen dargestellt.

Weitere Fälle sind der S. 710f. gegebenen Zusammenstellung zu entnehmen.

---

[1]) HARRISON, Phil. Mag. (6) 3. 177. 1902.
[2]) P. L. DUPUY und A. PORTEVIN, C. R. 155. 1082. 1912.
[3]) S. HILPERT und F. HERMANN, Ztschr. f. Elektrochem. 19. 215. 1913.
[4]) W. BRONIEWSKI, C. R. 156. 1983. 1913.

Für die sehr verdünnten Legierungen, soweit sie zu den festen Lösungen gehören, lassen sich noch folgende Sätze versuchsweise aufstellen. Sie bedürfen aber noch einer eingehenderen experimentellen Bestätigung.



Figur 219.

4. Die Thermokraft einer wenig konzentrierten Legierung gegenüber dem lösenden Metall ist proportional dem Gehalt.

5. Sie ist in diesem Fall auch von der Temperatur unabhängig, d. h. die Koeffizienten β sind für das lösende Metall und die Legierung gleich.

Die Gültigkeit beider Sätze ist wahrscheinlich auf Legierungen von weniger als 1 Atomprozent beschränkt. Sie wird besonders durch die Beobachtungen von Englisch[1]) an verdünnten Amalgamen nahegelegt; dortselbst sind noch andere Regelmäßigkeiten herausgesucht. Die von Bernoulli[2]) für verdünnte Legierungen angegebenen Zahlen betreffen dagegen alle Lösungen von Konzentrationen über 1 Atomprozent, oft beträchtlich mehr.

Gelegentlich ist an Legierungen eine Erscheinung beobachtet[3]) worden, die man als thermoelektrische Hysteresis bezeichnet hat. Thermoelemente zeigten bei gleichen Lötstellentemperaturen verschiedene Thermokräfte, je nachdem, ob diese bei steigenden oder fallenden Temperaturen gemessen wurden. In der Tat ist ein solcher Effekt naturgemäß bei allen Legierungen zu erwarten, welche bei Temperaturveränderung langsame Umlagerungen, chemische oder kristallographische, durchmachen. In sehr auffälliger Weise tritt er nach F. A. Schulze[4]) z. B. bei den Heuslerschen Legierungen auf. Er findet sich z. B. auch bei der Umwandlung des Nickels bei seiner kritischen Temperatur.[5]) Die zeitliche Veränderung der Thermokraft gibt nur ein Kennzeichen dieser Vorgänge. Die Bezeichnung als thermoelektrische Hysteresis ist also irreführend und zu vermeiden.

Es sei hier schließlich noch eine möglichst vollständige Zusammenstellung der seit 1900 thermoelektrisch untersuchten Legierungsreihen, zeitlich geordnet, gegeben.[6])

Tabelle III.

Bibliographie der Thermoelektrizität von Legierungsreihen seit 1900 (nach W. Broniewski, ergänzt).

[(n) hinter der Bezeichnung einer Legierung bedeutet, daß n Mischungsverhältnisse untersucht sind.]

1900 Steinmann, C. R. **130.** 1300. Gemessen AlCu (3), CuSn (5), CuZn (5), FeNi (10), IrPt (4), CuNiZn (4) zw. 0 und 100°; CuZn (5) zw. 0 und 260°.

1901 G. Reichardt, Ann. d. Phys. (4) **6.** 847. CoCu (15) zw. 0 und 100°.

[1]) E. Englisch, Wied. Ann. **50.** 88. 1893.

[2]) A. Bernonilli, Ann. d. Phys. (4) **33.** 690. 1910.

[3]) E. Pinczower, Diss. Freiburg i. B. 1902.

[4]) F. A. Schulze, Phys. Ztschr. **11.** 1004. 1910; **12.** 822. 1911. Siehe auch L. O. Grondall und S. Karoli, Phys. Rev. **33.** 531. 1911. L. O. Grondall, ebenda (2) **4.** 325. 1914.

[5]) Harrison, Phil. Mag. (6) **3.** 177. 1902.

[6]) Vollständige Bibliographie seit 1822 s. Broniewski, Thèse Paris 1911.

Fortsetzung der Tabelle.

1902 BELLOC, C. R. 134. 305. FeNi (8) b. hoh. Temp.
E. PINCZOWER, Diss. Freiburg i. B. CuZn (16) zw. 0 und 100°.
1904 H. PÉCHEUX, C. R. 139. 1202. AlBi (4), AlPb (3), AlSn (4) zw. 0 und 180° und AlMg (5), AlSb (4), AlZn (9) zw. 0 und 380°.
1909 PUSCHIN und MAXIMENKO, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 41. 500 AgZn (3) zw. 25 u. 125°.
H. PÉCHEUX, C. R. 148. 1041. AlCu (6) zw. 15 und 800°.
E. BJÖRNSSON, Lunds Univ. Årsskrift, N. F 5 (2) Nr. 6. AgSn.
W. BRONIEWSKI, C. R. 149. 853. AlCu (20) bei 0°.
1910 W. HAKEN, Ann. d. Phys. (4) 32. 291. AgSb (19), BiSb (15), BiTe (23), SbTe (25), SeTe (9), SnTe (19), CuP (12).
E. RUDOLFI, Ztschr. f. anorg. Chem. 67. 65. AgCu (6), AuCu (6), CdBi (6), CdSn (5), CdZn (5), PbSb (6), PbSn (6), SnZn (6) zw. 0 und 150°.
GEIBEL, Ztschr. f. anorg. Chem. 69. 38. AuPd (9) zw. 0° und 1000°.
R. B. SOSMAN, Am. Journ. Sc. (4) 30. 1. Pt, Rh (7) 0 bis 1400 bzw. 1755°.
1911 A. W. SMITH, Phys. Rev. 32. 178. BiSb (13), SbCd (11), SbZn (9) bei ca. 10°.
W. BRONIEWSKI, Thèse Paris. Ann. chim. phys. (8) 25. 1. 1912. AlAg (17), AlBi (9), AlCu (23), AlFe (5), AlMg (19), AlMn (6), AlNi (11), AlSn (13), AlZn (11) zw. −78° und +100°.
1912 P. L. DUPUY und A. PORTEVIN, C. R. 155. 1082. FeNi.
1915 H. PELABON, C. R. 158. 1669. 1897. SeSb, SeSn.

Thermoelektrizität der Kristalle. Kristalle metallischer Leiter verhalten sich naturgemäß in thermoelektrischer Hinsicht anisotrop. Für die Größe der in den verschiedenen Richtungen auftretenden Thermokraft entscheidet aber nicht die mit dem Vergleichsmetall in Kontakt gebrachte Fläche oder ihre Normalenrichtung, sondern die Richtung des Temperaturgefälles im Innern des Kristalls, denn sonst müßten unter Beibehaltung der Richtung des Wärmestroms im Kristall verschiedene Kräfte durch Berührung verschiedener Flächen erhalten werden, was thermodynamisch ausgeschlossen ist.

Insofern also das Auftreten des Thermostroms mit der Existenz eines Temperaturgradienten verknüpft ist, müssen sich alle speziell für Kristalle geltenden Sätze aus den Beziehungen herleiten lassen, die für zwei voneinander abhängige Vektorgrößen stets und allgemein gelten. Die erste Anwendung hiervon auf die Thermoelektrizität gab 1856 Lord KELVIN[1]), eine vollständige Darstellung gab vor kurzer Zeit W. VOIGT.[2])

Für die Anwendung der bezeichneten Vektorsätze[3]) denken wir uns aus dem Kristall Stäbchen beliebiger Orientierung herausgeschnitten und mit einem isotropen Metall, etwa Blei, zu einem Thermoelement kombiniert. Dann zeigt sich folgendes:

1. Die Thermokraft solcher Stäbchen variiert mit der Orientierung im Kristall in gleicher Weise, wie die Größe des Radiusvektors eines im allgemeinsten Fall dreiachsigen Ellipsoids. Für eine beliebige Richtung ist also die Thermokraft berechenbar durch die drei den Ellipsoidachsen entsprechenden Hauptkoeffizienten.

2. Während in der Richtung der Achsen die Thermokraft lediglich durch das in der gleichen Richtung bestehende Temperaturgefälle bestimmt wird, ist das für beliebige Orientierungen nicht mehr der Fall. Vielmehr treten hier im allgemeinen auch transversale Komponenten der Thermokraft auf. In einer rechteckigen Kristallplatte mit den Kanten a und b, in der ein Temperaturgefälle nur in der Richtung von a besteht, sind also thermoelektrische Wirkungen sowohl in der Richtung von a wie von b zu erhalten. Ihre Größe bestimmt sich durch einen zweiten Ellipsoidsatz (s. l. c.), gemessen wurden die Transversaleffekte noch nicht.

Direkte Bestätigung der Sätze über Kristalle liegen nur wenige vor. Während zwar öfters die thermoelektrische Anisotropie an Kristallen festgestellt wurde, ist bisher nur bei Wismut [4]) eine genauere Prüfung vorgenommen worden, die wenigstens

[1]) W. THOMSON, Math. and Phys. Papers Bd. I. 266.
[2]) W. VOIGT, Lehrbuch der Kristallphysik. Leipzig 1910. S. 534—551.
[3]) Ihre Ableitung siehe auch W. VOIGT, Elemente der Kristallphysik. Leipzig 1898. S. 53f.
[4]) L. LOWNDS, Ann. d. Phys. (4) 6. 146. 1901.

den Satz 1 bestätigt. Da Wismut trigonal kristallisiert, ist das thermoelektrische Ellipsoid zweiachsig. Seine Hauptkoeffizienten, also die Thermokräfte pro Grad in der Achsenrichtung und senkrecht dazu, sind mit ein paar anderen in Tabelle IV zusammen angegeben.

Tabelle IV.

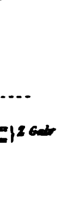
Thermokraft von Kristallen (Mikrovolt/Grad).

	∥ Achse	⊥ Achse	Beobachter
Wismut	109	54	Perrot[1])
	118	62	Lownds[2])
Antimon	22,6	26,4	Matthiessen[3])
Eisenglanz	286	318	Bäckström[4])

Über die Peltier- und Thomsonwärmen in Kristallen lassen sich, wie hier vorweggenommen sei, in ähnlicher Weise Sätze voraussagen, wie für die Thermokraft. Insbesondere ist schon von Kelvin eine der transversalen Thermokraft (s. S. 711) entsprechende transversale Peltiersche Wärme vorausgesagt worden, die an den Seitenflächen eines stromdurchflossenen Kristallstäbchens auftreten muß. Bestätigungen davon existieren aber noch nicht. Nur eine Messung des Peltiereffekts in krist. Wismut, Strom ⊥ zur Hauptachse, von Jordan[5]), ist bekannt.

Man wird übersehen, daß die beiden für Kristalle charakteristischen Transversaleffekte den in isotropen Leitern künstlich durch ein Magnetfeld hervorzurufenden Erscheinungen von Nernst und von v. Ettingshausen entsprechen (s. Bd. IV).

Wirkung elastischer Spannungen auf die Thermokraft. Elastische Beanspruchungen verändern die thermoelektrischen Eigenschaften der Metalle, mithin rufen sie auch thermoelektrische Kräfte zwischen beanspruchtem und nicht beanspruchtem Metall neu hervor, die man nach Analogie der Doppelbrechung als akzidentelle Thermokräfte bezeichnen kann. Nach dem Satz von der thermoelektrischen Spannungsreihe wird die Veränderung, die irgendeine Beanspruchung an der Thermokraft einer Metallkombination hervorruft, stets gleich sein der (algebraischen) Summe der akzidentellen Thermokräfte, die sie an den beteiligten Metallen einzeln hervorbringen würde.



Figur 220.

Als allgemeines Schema für die Beobachtung derartiger Kräfte kann die für den Fall einer Beanspruchung durch Druck gedachte Figur 220 dienen. Der schleifenförmig gebogene Metalldraht sei auf seiner oberen Hälfte erwärmt, unten habe er Zimmertemperatur; die linke Hälfte werde der Spannung (Zug, Querdruck, Torsion) ausgesetzt, die rechte bleibe im Anfangszustand. Dann tritt eine elektromotorische Kraft in ihm auf, deren Größe durch Einschaltung eines Galvanometers zwischen zwei gleichtemperierten Punkten, also im allgemeinen im rechten unteren Quadranten, gemessen werden kann. Man sieht aus dem Schema auch ohne weiteres, daß es keinen Einfluß auf das Meßergebnis haben kann, wenn die bogenförmigen Metallstücke, die den Übergang von der gespannten zur ungespannten Hälfte bilden, nicht aus dem Versuchsmaterial, sondern aus einem beliebigen Metall bestehen, denn sie befinden sich ganz in Räumen konstanter Temperatur. Dies ist natürlich für die Praxis der Beobachtungen wesentlich.

[1]) L. Perrot, Arch. Sc. phys. (4) 6. 105. 229. 1898 und 7. 149. 1899.
[2]) L. Lownds, Ann. d. Phys. (4) 6. 146. 1901.
[3]) G. Mathiessen, Pogg. Ann. 103. 412. 1858.
[4]) E. Bäckström, Öfvers. K. Akad. Förh. Nr. 8. 553. 1888.
[5]) W. Jordan, Phil. Mag. (6) 21. 454. 1911.

Der einfachst mögliche Ansatz, daß die akzidentelle Thermokraft der angewandten Spannung proportional sei, hat bis jetzt in allen Fällen genügt. Jede Spannung ruft aber nicht nur in ihrer eigenen Richtung, sondern auch senkrecht dazu akzidentelle Thermokräfte hervor. So nimmt also der beanspruchte Körper, wie bereits KELVIN[1]) es bezeichnete, die Eigenschaften eines Kristalls an, und zwar müssen aus Symmetriegründen die Richtungen der drei Hauptkoeffizienten (s. vor. Abschnitt) mit denen der Hauptspannungen zusammenfallen. Denken wir uns also aus dem Leiter ein Parallelepiped herausgeschnitten, dessen Seiten mit den Hauptspannungen A, B, C parallel sind, so erhalten wir die drei Hauptkoeffizienten parallel zu diesen Richtungen als

$$a_1 = c\,A + c'\,(B + C) \quad ,$$
$$a_2 = c'\,A + c\,B + c'\,C \quad ,$$
$$a_3 = c'\,(A + B) + c\,C \quad .$$

Es existieren also zwei charakteristische Koeffizienten c und c', durch welche das thermoelektrisch-elastische Verhalten vollständig darstellbar ist, denn jede beliebige elastische Beanspruchung ist auf ein System von Hauptdrucken A, B, C reduzierbar. Von diesen 2 Koeffizienten, deren qualitativer Nachweis schon KELVIN glückte, ist bisher nur der der einfachen Längsspannung entsprechende, also c, selbständig gemessen worden.[2]) Einige Zahlen darüber finden sich in Tab. V. Der die Transversalwirkung messende, also c', kann aber indirekt aus den Beobachtungen über die Wirkung eines hydrostatischen Drucks auf die Thermokraft errechnet werden, wie sie von E. WAGNER[3]) angestellt worden sind. Hier ist nämlich, in der oben adoptierten Bezeichnungsweise, $A = B = C$ gleich dem hydrostatischen Druck p, also wird

$$a_1 = a_2 = a_3 = p\,(c + 2\,c') \quad .$$

Führt man, wie WAGNER, einen speziellen Druckkoeffizienten ein, so ist dieser gleich $c + 2\,c'$, und durch Kombination mit den Beobachtungen der Längsspannung läßt sich auch c' berechnen.

Über die akzidentelle Thermokraft bei elastischen Deformationen und bei solchen Deformationen, die über die Elastizitätsgrenze hinausgehen, haben zuletzt BAEDEKER und VEHRIGS[4]) Versuche angestellt. Das allgemeine Schema der Versuche ist durch Figur 220 dargestellt. Indem die Verf. nicht massive Drähte, sondern Rohre anwendeten, konnten sie dieselben außer durch einfachen Längszug oder allseitigen hydrostatischen Druck oder durch Torsion noch durch verschiedenen Innen- und Außendruck beanspruchen.

Die Versuche wurden bloß mit Längszug und mit Innendruck (bei Rohren) angestellt. Sie ergaben gewöhnlich gute Proportionalität der Thermokraft mit dem Druck. Bei einem Innendruck p_i eines Rohres von den Radien r_i und r_a ergibt sich der Druckkoeffizient der Thermokraft zu

$$c_x = -\,(c + 2\,c')\,p_i\,f,$$

wo

$$f = \frac{r_i^2}{r_a^2 - r_i^2} \text{ ist,}$$

aus dem man, wenn c durch Längsspannungsmessungen bekannt ist, c' berechnet. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle Va mit enthalten.

---

[1]) W. THOMSON, Math. and Phys. Papers 267.
[2]) G. S. MEYER, Wied. Ann. 59. 134. 1896.
[3]) E. WAGNER, Ann. d. Phys. (4) 27. 955. 1908.
[4]) K. BAEDEKER und W. VEHRIGS, Ann. d. Phys. 44. 783. 1914. Siehe auch die Dissertation von W. VEHRIGS, Jena 1913.

Die folgende Zusammenstellung enthält darüber einige aus den Daten der Tab. V (s. S. 715) berechnete Zahlen, die für ca. 50° gelten, und ferner die von Bädeker und Vehrigs direkt gefundenen Werte. Die Koeffizienten haben die Einheiten $\frac{\text{Volt}}{\text{Grad}} \Big/ \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$.

Tabelle Va.

	c	c'	
Kupfer	$+6{,}7 \cdot 10^{-12}$	$-1{,}76 \cdot 10^{-12}$	
Silber	$+10{,}1 \cdot$ „	$-0{,}70 \cdot$ „	
Aluminium	$-8{,}1 \cdot$ „	$+3{,}8 \cdot$ „	
Platin	$+67{,}0 \cdot$ „	$-24{,}2 \cdot$ „	
Gold	$+2{,}26 \cdot$ „	$+1{,}2 \cdot$ „	
Cadmium	$+48{,}5 \cdot$ „	$-6{,}1 \cdot$ „	
Nickelstahl	$-8{,}3 \cdot$ „	$-6{,}4 \cdot$ „	Baedeker und Vehrigs
Stahl	$+28{,}1 \cdot$ „	„	Baedeker und Vehrigs
Kupfer	$+6{,}8 \cdot$ „	$-1{,}4 \cdot$ „	Baedeker und Vehrigs
Neusilber	$+14{,}0 \cdot$ „	$-0{,}25 \cdot$ „	Baedeker und Vehrigs
Messing	$+5{,}6 \cdot$ „	$-1{,}05 \cdot$ „	Baedeker und Vehrigs

Wirkungen durch hydrostatischen Druck sind die einzigen, die auch bei flüssigen Metallen möglich sind. Ihr Nachweis wurde 1891 von des Coudres[1]) gegeben, dessen Resultate durch Agricola[2]), Hörig[3]), Siegel[4]) erweitert wurden. Hier ist neuerdings auch das in der Temperatur quadratische Glied der akzidentellen Thermokraft, bei Hg, aufgefunden worden. Die entsprechenden Zahlen finden sich wieder in der nebenstehenden Tabelle V.

Es sei schließlich hervorgehoben, daß reine Scherungen aus Symmetriegründen keine akzidentellen Thermokräfte hervorrufen können, wenigstens soweit nur Glieder erster Ordnung berücksichtigt werden. Man übersieht dies am einfachsten bei Betrachtung eines tordierten Drahtes, dessen Enden verschiedene Temperaturen haben. Da keine der beiden Torsionsrichtungen im Sinne des Temperaturgefälles ausgezeichnet ist, so können sie keine entgegengesetzte Wirkung hervorbringen, die bei Existenz eines in den Spannungen linearen Gliedes notwendig wäre.

Beinahe leichter als die rein elastischen Einwirkungen sind die permanenten Änderungen der Thermokraft zu beobachten, welche beim Überschreiten der Elastizitätsgrenze zurückbleiben und der elastischen Nachwirkung entsprechen. Sie sind oft wesentlich größer als die elastischen Wirkungen und, wie es scheint, häufig von entgegengesetztem Vorzeichen wie diese, wenn sie durch dieselbe Ursache hervorgebracht werden. Sie sind die Ursache der unregelmäßigen Thermokräfte, die oft in scheinbar homogenem Material beobachtet werden und die thermoelektrischen Messungen fälschen oder unsicher machen.

Bei größerer Beanspruchung zeigen alle Metalle Hysteresiserscheinungen, die thermoelektrisch deutlich verfolgbar sind, ebenso tritt das „Fließen" der Substanzen ein. Die Messung der akzidentellen Thermokraft ist ein bequemes und den Verhältnissen angepaßtes Mittel zur Untersuchung dieser molekularen Erscheinungen.[5])

Als akzidentelle Thermokraft kann man wohl auch diejenige auffassen, welche magnetisiertes Eisen oder Nickel gegen unmagnetisiertes zeigt.

1) Th. De Condres, Wied. Ann 43. 673. 1891.
2) Agricola, Diss. Erlangen 1902.
3) H. Hörig, Ann. d. Phys. (4) 28. 371. 1909.
4) G. Siegel, Diss. Leipzig 1911. Ann. d. Phys. (4) 38. 588. 1912.
5) K. Baedeker und W. Vehrigs, l. c.

Tabelle V.

Akzidentelle Thermokräfte.[1])

Durch {eine Längsspannung / einen hydrostatischen Druck} von p kg/cm² entsteht eine Thermokraft von $\{-cp / +\gamma p\}$ Volt pro Grad.

	c	γ	Beobachter
Kupfer	+ 6,7 · 10⁻¹²	+ 8,2 · 10⁻¹²	(*c*) G. S. Meyer, (*γ*) Wagner
Silber	+10,1 · „	+ 8,7 · „	„ „
Aluminium	− 8,1 · „	− 0,59 · „	„ „
Platin	+67,0 · „	+ 18,6 · „	„ „
Gold	+ 2,26 · „	+ 4,6 · „	„ „
Cadmium	+48,5 · „	+ 36,3 · „	„ „
Messing	+ 4,5 · „	—	G. S. Meyer
Magnesium	—	− 8,9 · 10⁻¹²	Wagner
Manganin	—	− 8,5 · „	„
Zinn	—	− 0,95 · „	„
Blei	—	+ 5,6 · „	„
Nickel	schwankend	+ 9,6 · „	(*c*) G. S. Meyer, (*γ*) Wagner
Eisen	schwankend	+ 12,5 · „	„ „
Palladium	—	+ 23,7 · „	Wagner
Konstantan	—	ca. 29 · „	„
Zink	—	+ 40 · „	„
Wismut	—	+707 · „	„
Quecksilber 50°	—	+194 · „	Siegel
200°	—	+460 · „	„
300°	—	+460 · „	„
K-Na-Eutektikum	—	+218 · „	Hörig
Zinn flüssig	—	< 4 · „	Siegel
Wismut „	—	< 4 · „	„

U. Bordoni[2]) untersuchte die Thermokraft von Eisen, Stahl und Nickel gegen Kupfer bis zur Temperatur von 400° C, wenn diese Metalle innerhalb einer Magnetisierungsspule longitudinaler Magnetisierung unterworfen wurden. Das magnetische Feld wurde bis zu 1500 Gauss gesteigert. Bei dem Thermoelement Fe/Cu wächst die Thermokraft bei longitudinaler Magnetisierung des Eisens. Das magnetisierte Eisen ist thermoelektrisch positiv gegen unmagnetisiertes Eisen (steht also dem Antimon näher). Der Einfluß der Magnetisierung wächst mit zunehmender Magnetisierung erst langsam, dann schneller bis zu einem Maximum (ungefähr bei 1200 Gauss), um dann bis zur Sättigung wieder abzunehmen. Bei weichem schwedischen Eisen betrug die Zunahme der Thermokraft durch das Magnetisieren 40 Mikrovolt bei 400° C und 1100 Gauss. Beim Stahl tritt das Umgekehrte ein, magnetisierter Stahl ist negativ gegen unmagnetisierten. Der Effekt beträgt hier nur 12—15 Mikrovolt.

Nickel verhält sich wie weiches Eisen. Ein Maximum des Effekts ist nur bei hohen Temperaturdifferenzen der Lötstellen zu finden. Der Effekt ist noch größer als beim Eisen und erreicht 70 Mikrovolt bei 400° C und 450 Gauss.

Der Effekt von Peltier.

Der nach Peltier benannte Wärmeeffekt, der beim Stromdurchgang durch die Berührungsfläche zweier Metalle auftritt, erweist sich, wie hier vorweggenommen sei, stets proportional dem Strom und der Versuchsdauer. Es ist also $W_{Peltier} = \Pi i t$. Jede Messung läuft auf eine Bestimmung der Wärmemenge hinaus, die

[1]) Temp. ca. 55°, soweit nicht anders angegeben.
[2]) U. Bordoni, N. Cim. (6) 2. 245. 1911

durch die Stromeinheit in einer Sekunde hervorgebracht wird, des sog. **Peltierkoeffizienten.** Er wird also gemessen werden können in Kalorien (oder praktischer Millikalorien) pro Coulomb, oder absolut in Erg pro elmag. cgs-Einheit, und es kommt ihm wesentlich das positive Vorzeichen zu, wenn man stets die geeignete Stromrichtung wählt, das ist diejenige, welche in einem Thermoelement aus den betrachteten Metallen an der kälteren Lötstelle besteht (s. S. 703).

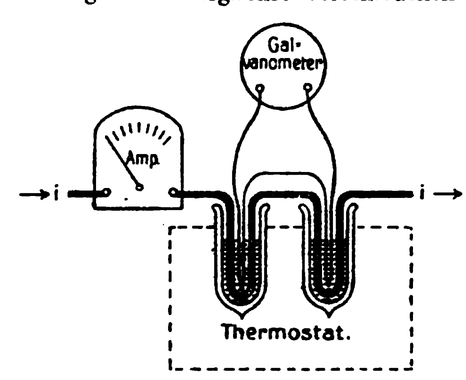
Da 1 cal = 4,189·10⁷ Erg ist und 1 Coulomb = 10 cgs-Einheit ist, so ist

$$\frac{1 \text{ Millikalorie}}{\text{Coulomb}} = 4{,}189 \cdot 10^5 \, \frac{\text{Erg}}{\text{cgs-Einheit}} .$$

Da ferner 1 Volt × 1 Coulomb = 10^7 Erg ist, also 1 Volt = $10^8 \, \frac{\text{Erg}}{\text{cgs-Einheit}}$ ist, so kann man den Peltierkoeffizienten auch in Volt ausdrücken, wie es zuweilen geschieht. Es ist dann $\frac{1 \text{ Millikalorie}}{\text{Coulomb}} = 4{,}189 \cdot 10^{-3}$ Volt.

Messung des Peltiereffekts. Bei der Messung des Peltierschen Effekts bilden die Fortführung der produzierten Wärme durch den Leiter selbst und die Schwierigkeit der reinen Trennung von der Joulewärme die hauptsächlichsten Fehlerquellen.

Da die Peltierwärme stark von der Temperatur abhängt, ist es wesentlich, die Messungen bei möglichst verschiedenen Temperaturen auszuführen. Gerade für kalorimetrische Untersuchung ist das sehr erschwerend. In der Tat sind wohl auch die Fehler der nicht bei Zimmertemperatur gemessenen Koeffizienten wesentlich größer.



Figur 221.
Schema zur Messung des Peltiereffekts.

Die typische Anordnung, mit der noch in neuester Zeit mehrere Messungen ausgeführt worden sind, ist schematisch in Figur 221 wiedergegeben. Die zwei möglichst gleichartig hergestellten Lötstellen der zu untersuchenden Metallkombination liegen in zwei gleichen Kalorimetern. Beim Stromdurchgang kühlt sich durch die Peltierwirkung das eine ab, das andere erwärmt sich. Die entstehende Temperaturdifferenz wird thermoelektrisch gemessen, die beiderseits gleiche Joulewärme fällt dabei bis auf sekundäre Ungleichheiten von selbst heraus. Die ganze Vorrichtung befindet sich in einem Thermostaten zur Herstellung beliebiger Ausgangstemperaturen.

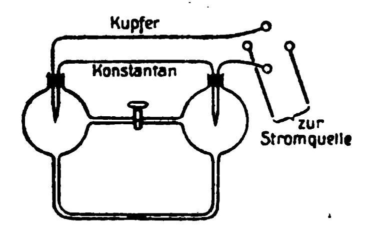
In der Regel erfolgt die Eichung der Kalorimeter durch Joulewärmen mit Hilfe besonders eingeführter Spulen. Neuerdings ist von Barker[1]) und von Caswell[2] die Joulewärme aber auch direkt zur Kompensation des Peltiereffekts benutzt worden, indem die durch den Peltiereffekt abgekühlte Lötstelle durch elektrische Heizung dauernd auf die Temperatur der erwärmten gebracht wurde. Eine Temperaturdifferenz ist hier gar nicht zu messen, und die Kalorimetereichung fällt weg.

Grundsätzlich von den genannten Methoden verschieden ist die von Beck[3]), bei der die durch Wärmeleitung entstehende stationäre Temperaturverteilung der sich berührenden Metalle beim Stromdurchgang abgewartet wird. Stäbe der untersuchten Metalle (von gleichem Querschnitt) wurden stumpf aufeinandergesetzt und in eine wärmeisolierende Hülle gepackt. Ihre freien Enden wurden durch

---

1) H. C. Barker, Phys. Rev. **31**. 321. 1910; **34**. 224. 1912.
2) A. E. Caswell, Phys. Rev. **33**. 379. 1911.
3) E. Berk, Diss. Zürich 1910 Vierteljahrsschrift naturf. Ges. Zürich **55**. 103 470. 1910.

fließendes Wasser auf konstanter Temperatur gehalten. Die Temperaturdifferenz der Lötstelle gegen die Enden wurde thermoelektrisch gemessen, wenn sich nach längerem Stromdurchgang der stationäre Zustand hergestellt hatte. Die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit des Materials liefert dann die pro Sekunde in der Lötstelle entstehende Peltierwärme. Der an sich zweifellose Vorteil der Verwendung stationärer Zustände wird bei dieser Methode wieder wettgemacht dadurch, daß die notwendige Berücksichtigung der Joulewärme die Berechnung sehr umständlich macht.



Figur 222.
Demonstration des Peltiereffekts.

Für die **Demonstration** der PELTIERschen Erscheinung bequem ist das Differentialluftthermometer (Figur 222), das einer Versuchsanordnung von EDLUND[1]) nachgebildet ist. Jedes Thermometergefäß nimmt eine der Lötstellen (Cu-Bi oder Cu-Konstantan) auf. Bei sorgfältig gleichartiger Herstellung kann die verbindende Kapillare eng und die Stromstärke klein gewählt werden (1 Ampere), wodurch die Störungen durch Joulewärme verschwindend werden. An glühenden Drähten, die aus zwei an einer Lötstelle aneinander grenzenden Metallen bestehen, kann man den Peltiereffekt optisch erkennen und demonstrieren, da die Drähte an der Lötstelle bei der einen Stromrichtung heller, bei der anderen dunkler glühen. Drähte aus Eisen und Konstantan eignen sich dazu gut[2]), etwas weniger das Thermoelement Pt/PtRh, besonders gut aber Nernststifte, die man zu dem Versuch horizontal lagert.[3]) Dabei kann man die beiden Verbindungsstellen des Nernststiftes mit den Zuleitungsdrähten durch ein Biprisma nebeneinander erscheinen lassen, während die Mitte des helleuchtenden Stiftes abgeblendet ist, und kann so direkt nebeneinander das hellere und geringere Leuchten an den beiden Verbindungsstellen sehen bzw. projizieren.

Resultate. Es war schon erwähnt, daß die Peltierwärme sich stets proportional der durch die Lötstelle hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge erweist. Daß sie insonderheit unabhängig von der Stromstärke oder -dichte ist, wurde unlängst von BECK[4]) nachgeprüft, allerdings in sehr beschränktem Umfang der Stromstärken (10—40 Amp/cm^2).

Das Hauptinteresse aller den PELTIERschen Koeffizienten betreffenden Resultate liegt in seinen Beziehungen zur Thermokraft, über die die Theorie von Lord KELVIN sehr bestimmte Aussagen liefert. Da diese im folgenden Abschnitt zu besprechen sind, genügt es, hier einige allgemeine Sätze anzuführen und eine tabellarische Übersicht (s. S. 718) über einige bisher im absoluten Maß gemessenen Peltierwärmen zu geben.[5])

Es gilt folgendes:

1. Die Peltierwärmen verschiedener Metallkombinationen verhalten sich wie ihre Thermokräfte.

2. Der Quotient aus Peltierkoeffizient und Thermokraft einer Metallkombination ist proportional der absoluten Temperatur.

3. Die Peltierwärme ist Null in einem neutralen Punkt.

---

[1]) E. EDLUND, Pogg. Ann. **140**. 435. 1870; **143**. 404. 534. 1871.

[2]) P. CERMAK, Phys. Ztschr. **25**. 14. 1178. 1913.

[3]) Siehe auch A. WEISSENBERGER, Phys. Ztschr. **15**. 105. 1914.

[4]) E. BERK, Diss. Zürich 1910.

[5]) Von den älteren Beobachtungen über die Peltierwärme sind insbesondere diejenigen von E. P. LE ROUX, Ann. chim. phys. (4) **10**. 201. 1867, dann die von E. EDLUND, Pogg. Ann. **140**. 435. 1870; **143**. 404. 534. 1871, A. SUNDELL, ebenda **149**. 144. 1873, H. JAHN, Wied. Ann. **34**. 755. 1888, A. BATTELLI, Beibl. **14**. 296. 1890, E. LECHER, Wien. Ber. **115**. IIa. 1506. 1906 zu erwähnen. Die neueren sind in der folgenden Tabelle zitiert.

Tabelle VI.[1])

Peltierkoeffizienten einiger Thermopaare nach neueren Messungen.

	Temp.	Peltierkoeffizient in Millicalorien pro Coulomb	Peltierkoeffizient in Erg pro elmag. cgs.-Einheit	Thermokraft in Mikrovolt	Beobachter
Kupfer → Silber	0°	0,137	0,0574 · 10^6	2,12	Jahn [2])
	18°	0,007	0,003 · „	—	Caswell [3])
Kupfer → Nickel	0°	1,21	0,508 · „	20,03	Jahn [2])
	14,4°	1,385	0,580 · „	20,75	Beck [4])
	22°	1,51	0,635 · „	21,5	Caswell [3])
	23,7°	1,61	0,675 · „	—	Barker [5])
	0°	1,9	0,80 · „	27	
	100°	2,2	0,92 · „	30	
Max.	ca 220°	2,5	1,05 · „	34	(*II*) Cermak [6])
Min.	„ 340°	1,9	0,80 · „	28	(*e*) Harrison [7])
	450°	2,4	1,00 · „	25	
Kupfer → Wismut	18°	3,85	1,613 · „	54,8	Caswell [3])
„ kryst. ⊥ Achse	20°	3,75	1,57 · „	ca. 60	Jordan [8])
Kupfer → Konstantan	15,5°	2,437	1,02 · „	35,7	Beck [4])
Eisen → Konstantan	14,0°	3,25	1,36 · „	47,4	„
	0°	3,1	1,30 · „	—	Cermak [6])
	100°	4,1	1,72 · „	—	„
	200°	5,5	2,31 · „	—	„
Blei → Konstantan	0°	1,90	0,80 · „	27,1	„
	100°	2,73	1,14 · „	33,5	„
	200°	3,6	1,51 · „	39,9	„
	300°	4,4	1,84 · „	46,3	„
Eisen → Nickel	15°	2,288	0,958 · „	50	Beck [4])
Cadmium → Nickel	15°	1,530	0,640 · „	24	„
Zink → Nickel	15°	1,534	0,643 · „	23,4	„
Eisen → Quecksilber	18,45°	1,1644	0,4878 · „	16,72	Oosterhuis [9])
	56,3°	1,274	0,5336 · „	16,16	„
	99,64°	1,388	0,5813 · „	15,42	„
	181,65°	1,441	0,6036 · „	14,73	„
	182,30°	1,511	0,6330 · „	13,76	„
Antimon → Wismut	20°	10,7	4,482 · „	—	Mulder [10])
Kupfer → Aluminium	14°	0,405	0,170 · „	—	Caswell [3])
Kupfer → Platin	—	0,203	0,085 · „	—	„
Eisen → Kupfer	19°	0,691	0,289 · „	—	Gottstein [11])
Silicium I → Kupfer	17°	36,3	15,21 · „	560	„
„ II → „	21°	47,44	19,87 · „	641	„
Graphit → Kupfer	—	0,703	0,294 · „	9,76	„
Molybdänglanz I → Kupfer	23,5°	48	20,10 · „	739	„
„ II → „	23,5°	34,9	14,62 · „	463	„

1) Den Peltiereffekt zwischen amalgamiertem Zink und 25° % Zinksulfatlösung findet Guglielmo (G. Guglielmo, Rend. Linc. **23.** I. 493. 1914) zu 52 und 48,9 · 10^{-3} g-cal/Coulomb, für Zink und Zinkjodid (52 g in 202,5 g Wasser) zu 42 · 10^{-3} g-cal/Coulomb.

2) H. Jahn, Wied. Ann. **34.** 755. 1888.

3) A. E. Caswell, Phys. Rev. **33.** 379. 1911.

4) E. Beck, Vierteljahrsschrift naturf. Ges. Zürich **55.** 103. 470. 1910.

5) H. C. Barker, Phys. Rev. **31.** 321. 1910; **34.** 224. 1912.

6) P. Cermak, Ann. d. Phys. (4) **24.** 351. 1907; **26.** 521. 1908.

7) Harrison, Phil. Mag. (6) **3.** 171. 1902.

8) W. Jordan, Phil. Mag. (6) **21.** 454. 1911.

9) E. Oosterhuis, Arch. neérl. (3 A) **2.** 7. 1912.

10) P. Mulder, Ann. soc. scient. Bruxelles **36.** 77. 1912.

11) G. Gottstein, Ann. d. Phys. (4) **45.** 1079. 1914

4. Die Peltierwärme einer Kombination A, B ist gleich der Summe der Peltierwärmen zweier Kombinationen A, C und C, B.

5. Beim Schmelzen eines Metalls ändert sich sein Peltierkoeffizient gegenüber einem zweiten Metall stetig, nicht sprunghaft.

Die Sätze 4. und 5. zeigen eine vollkommene Analogie zu entsprechenden Sätzen über die Thermokraft. 3. und 4. sind anscheinend niemals ausdrücklich geprüft worden, erscheinen aber plausibel, da ja sonst die Peltierwärme verschieden ausfallen müßte, je nachdem, ob man die Metalle nur zur Berührung bringt oder verlötet. Satz 5. ist von CERMAK[1]) aus dem Verhalten der Kombinationen Konstantan/Pb, Konstantan/Sn, Konstantan/Cd, Konstantan/Hg entnommen worden.

Tabelle VI enthält eine Auswahl neuerer Angaben über Peltierkoeffizienten. Insbesondere soll sie den Grad der von verschiedenen Beobachtern erreichten Übereinstimmung charakterisieren, der, wie man sieht, noch nicht vollkommen ist.

Der Effekt von THOMSON.

Für die von Lord KELVIN im Jahre 1856 zunächst bloß qualitativ beobachtete Wärmewirkung eines Stroms, der einen ungleich temperierten Leiter durchfließt, fand sich in der Folgezeit stets Proportionalität mit dem Strom und dem Temperaturgradienten an der betrachteten Stelle. Wir setzen danach, wie übrigens schon KELVIN selbst tat,

$$w_{\text{Thomson}} = \sigma \cdot \frac{d\tau}{dx} \cdot i \cdot t \cdot dx \tag{1}$$

als Wärmeentwicklung zwischen zwei um dx voneinander entfernten Querschnitten des Leiters. Zwischen zwei Leiterquerschnitten bei x_1 und x_2, denen die Temperaturen τ_1 und τ_2 zukommen mögen, wird sich also insgesamt die Wärmeentwicklung

$$W_{\text{Thomson}} = i\,t \int_{x_1}^{x_2} \sigma \frac{d\tau}{dx}\, dx = i\,t \int_{\tau_1}^{\tau_2} \sigma\, d\tau \tag{2}$$

finden, und diese Gesamtwärme ist nicht mehr von der Art des Temperaturgefälles sondern nur noch von den Endtemperaturen τ_1 und τ_2 des durchströmten Leiterstückes abhängig.

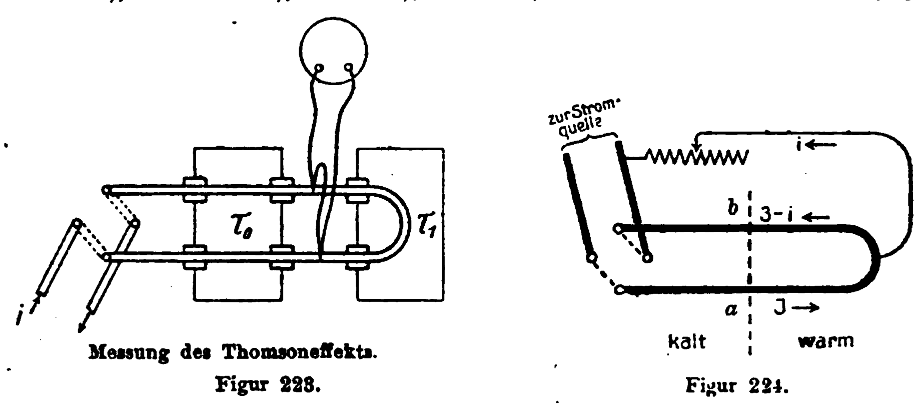
Die eigentliche Aufgabe der Beobachtung ist also die Bestimmung des Koeffizienten σ bzw. seines Mittelwertes im Temperaturbereich τ_1 bis τ_2. Wie die Peltierwirkung, so kehrt nach (1) und (2) auch die Thomsonwirkung mit der Stromrichtung ihr Vorzeichen um, und ist dadurch von der Joulewärme trennbar. Über das Vorzeichen des Koeffizienten σ dagegen läßt sich verfügen. Wir wählen es mit KELVIN positiv in den Fällen, in denen ein von höheren zu tieferen Temperaturen hinfließender Strom eine Erwärmung hervorruft.

Meßmethoden. Die bei der Messung der Peltierwärmen auftretenden Schwierigkeiten zeigen sich bei der THOMSONschen in erhöhtem Maße. Wieder ist wegen der Joulewärme im allgemeinen nur eine Differentialmethode brauchbar, die diese von selbst herausfallen läßt. Das Schema dafür, das im Prinzip von LE ROUX[2]) herrührt, findet sich in Figur 223 angegeben. Derselbe Strom i durchtritt den Leiter an zwei Stellen von gleichem Temperaturgefälle, gleicher Temperatur und gleichem Querschnitt in umgekehrtem Sinne. Durch die dort angelegten Lötstellen eines Thermoelementes wird die durch den Strom in bestimmter Zeit

[1]) P. CERMAK, Ann. d. Phys. (4) **26.** 521. 1908.
[2]) E. P. LE ROUX, Ann. Chim. Phys. (4) **10.** 201. 1867.

erzeugte Temperaturdifferenz der beiden Leiterteile gemessen. Das Temperaturgefälle im Leiter wird dabei in der Regel noch durch extra beiderseits angebrachte Thermoelemente gemessen. Die wirklich produzierte Wärmemenge wird dann durch Vergleich mit einer unter möglichst gleichen Umständen hervorgebrachten Joulewärme bestimmt.

Nach dieser Methode mit kleinen Abänderungen haben Battelli[1]), Haga[2]), Schoute[3]), Aalderink[4]), Lecher[5]), Cermak[6]) Königsberger und Weiss[7]) gemessen.



Messung des Thomsoneffekts.
Figur 223.

Figur 224.

Zur **Nullmethode** wurde sie durch Berg[8]) und Nettleton[9]) ausgebildet unter Benutzung einer Schaltung wie Figur 224. Der Hauptstrom J ist hier an den beiden Stellen a und b, deren Temperaturdifferenz beobachtet wird (bei Berg bolometrisch), nicht gleich, sondern es wird durch Ableiten eines Zweigstroms i erreicht, daß die durch Thomsonwärme entstehenden Temperaturdifferenzen in a und b durch die Ungleichheit der Joulewärmen gerade ausgeglichen werden. Man reguliert also i auf Temperaturgleichheit in a und b. Eine sehr einfache Formel liefert das gesuchte Resultat.

Schließlich ist auch für den Thomsoneffekt eine Methode der **stationären Zustände** ausgearbeitet worden, und zwar von Hall[10]). Sie geht vom Ansatz (2) S. 719 aus. Befinden sich die Enden des untersuchten Leiters auf τ_1 und τ_2, so wird beim Durchfließen des elektrischen Stroms am kälteren Ende außer dem primär vorhandenen Wärmestrom auch noch die Joule- und Thomsonwärme austreten. Durch Messung der Wärmeleitfähigkeit und des Temperaturgradienten können diese Wärmemengen bestimmt werden. Durch Stromumkehr wird schließlich die Joulewärme von der Thomsonschen getrennt.

Für glühende Drähte aus Tantal, Wolfram und Kohle, die einmal mit Wechselstrom, das andere Mal mit Gleichstrom geheizt wurden, hat Worthing[11]) den verschiedenen Temperaturverlauf durch Strahlungsmessungen bestimmt und daraus den Thomsoneffekt berechnet.

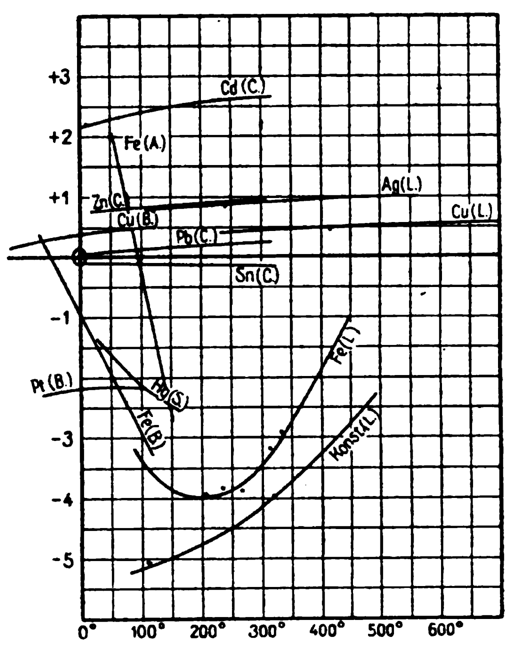
Demonstrationsmethode: Den wegen seiner Kleinheit schwierig zu demonstrierenden Effekt hat W. König[12]) einem größeren Auditorium auf folgende Art

---

1) A. Battelli, Phys. Revue **2**. 722. 1888.
2) H. Haga, Wied. Ann. **28**. 179. 1886.
3) Schoute, Arch. neérl. II. **12**. 175. 1907.
4) A. Aalderink, Arch. néerl. II. **15**. 321. 1910.
5) E. Lecher, Ann. d. Phys. (4) **19**. 853. 1906.
6) P. Cermak, Ann. d. Phys. (4) **33**. 1195. 1910.
7) J. Koenigsberger und J. Weiss, Ann. d. Phys. (4) **35**. 1. 1911; **38**. 696. 1912.
8) O. Berg, Ann. d. Phys. (4) **32**. 477. 1910.
9) H. R. Nettleton, Proc. Phys. Soc. **25**. 44. 1912.
10) E. H Hall, Contr. Jefferson Lab. **4**. Nr. 12. 1906.
11) A. G. Worthing, Phys. Rev. (2) **5**. 445. 1914.
12) W. König, Phys. Ztschr. **11**. 913. 1910; **17**. 227. 1916.

sichtbar gemacht. Ein U-förmig gebogener Platindraht wird elektrisch geglüht, während seine beiden Enden in kaltes Wasser tauchen. Auf der Strecke sehr steilen Temperaturgefälles dicht über der Wasseroberfläche wird die Thomsonwärme groß genug, um eine sichtbare Verschiebung der Stelle beginnenden Glühens — bei Platin entgegen der Stromrichtung — zu bewirken. Dies unsymmetrisch verteilte Leuchten ist auch projizierbar.

Resultate. Die Beobachtungsresultate über den Thomsoneffekt zeigen, daß wahrscheinlich noch keine der angewandten Methoden beanspruchen kann, definitive Ergebnisse zu liefern, denn auch die neuesten Zahlen sind, wie man auch aus der Figur 225 sieht, z. T. schlecht in Übereinstimmung. An allgemeinen Resultaten ist daher wenig Bestimmtes anzugeben. Am wichtigsten sind, wie beim Peltiereffekt, die Sätze, die von Kelvin zuerst theoretisch abgeleitet worden sind, die aber hier durch die Beobachtung vorläufig nur eine sehr unzureichende Bestätigung finden. Sie werden S. 725f. genauer besprochen werden; kurz zusammengefaßt lauten sie:



Figur 225. Thomsonkoeffizienten in Mikrokalorien pro Coulomb nach Lecher (L.), Berg (B.), Schoute (S.), Cermak (C.), Aalderink (A.).

1. Beim Vergleich verschiedener Metalle zeigt sich für irgend zwei Leiter, deren Thermokraft gegeneinander e ist, die Differenz der Thomsonkoeffizienten proportional mit $\frac{de}{d\tau}$.

2. Bei Veränderung der Temperatur erweist sich der Quotient aus der Differenz der Thomsonkoeffizienten und $\frac{de}{d\tau}$ proportional der absoluten Temperatur.

Weiter läßt sich als allgemeines Resultat anführen, daß nach Cermak[1]) auch die Thomsonkoeffizienten beim Schmelzen eines Metalls sich stetig verändern. Da nur wenig Beispiele hierzu bekannt sind, ist weitere Bestätigung notwendig.

Legierungen zeigen Thomsonkoeffizienten, die außerordentlich von denen der Komponenten abweichen können.[2]) Möglicherweise ist daher die Wirkung kleiner Verunreinigung hier noch störender, als bei den anderen thermoelektrischen Erscheinungen.

Figur 225 gibt eine Zusammenstellung neuerer Ergebnisse über den Thomsonkoeffizienten, während die folgende Zusammenstellung, Tabelle VII, besonders auf die noch zwischen verschiedenen Beobachtern bestehenden Abweichungen hinweisen soll.

---

[1]) P. Cermak, Ann. d. Phys. (4) 33. 1195. 1910.
[2]) S. C. Laws, Phil. Mag. (6) 7. 560. 1904.



Tabelle VII.
Thomsonkoeffizienten.[1])

	Temperatur	Thomsonkoeffizient in Mikrocal. / Coulomb Grad	Erg. / elm. CGS.-Einh. Grad	Beobachter
Quecksilber	+ 50	−1,62	− 6,8 $\cdot 10^2$	Schoute
	+100	−2,05	− 7,6 $\cdot$ "	"
	+150	−2,50	−10,6 $\cdot$ "	"
	+ 63	−1,54	− 6,45 $\cdot 10^2$	Nettleton
	0	−0,38	− 1,59	Cermak
	100	−0,54	− 2,64	"
	200	−0,59	− 2,88	"
Kupfer	−100	0,22	0,9 $\cdot 10^2$	Berg
	0	0,38	1,6 $\cdot$ "	"
	+100	0,48	2,0 $\cdot$ "	"
	300	0,50	2,4 $\cdot$ "	Lecher
	500	0,63	2,6 $\cdot$ "	"
Zink.	50	0,76	3,2 $\cdot$ "	Cermak
	100	0,80	3,4 $\cdot$ "	"
	200	0,84	3,5 $\cdot$ "	"
	300	0,92	3,8 $\cdot$ "	"
Silber	+100	0,92	3,46 $\cdot$ "	Lecher
	300	1,00	4,20 $\cdot$ "	"
	500	1,18	4,95 $\cdot$ "	"
Platin	− 50	−2,25	− 9,4 $\cdot$ "	Berg
	0	−2,18	− 9,1 $\cdot$ "	"
	+ 50	−2,15	− 9,0 $\cdot$ "	"
	+100	−2,18	− 9,1 $\cdot$ "	"
Eisen	0	−0,96	− 4,0 $\cdot$ "	Berg
	100	−2,96	−12,4 $\cdot$ "	"
	100	−3,30	−13,8 $\cdot 10^2$	Lecher
	200	−4,00	−16,8 $\cdot$ "	"
	300	−3,40	−14,2 $\cdot$ "	"
	400	−1,80	− 7,5 $\cdot$ "	"
	50	+2,205	+ 9,237 $\cdot 10^2$	Aalderink
	100	−0,245	− 1,026 $\cdot$ "	"
	150	−2,695	−11,289 $\cdot$ "	"
Konstantan.	0	−5,50	−23.0 $\cdot$ "	Lecher
	200	−4,75	−19,9 $\cdot$ "	"
	400	−3,28	−13,7 $\cdot$ "	"
Cadmium	50	+ 2,30	9,63 $\cdot 10^2$	Cermak
	100	+ 2,40	10,00 $\cdot$ "	"
	150	+ 2,48	10,50 $\cdot$ "	"
	200	+ 2,55	10,80 $\cdot$ "	"
	300	+ 2,64	11,20 $\cdot$ "	"

In Zinn und Aluminium ist der Thomsonkoeffizient sehr klein negativ, in Blei sehr klein positiv.

Wolfram	1800 (absol.)	− 5,01	− 21 $\cdot 10^2$	Worthing
	2000 "	− 6,69	− 28 $\cdot$ "	"
	2200 "	− 8,35	− 35 $\cdot$ "	"
Tantal	1700 "	+ 3,82	+ 16 $\cdot$ "	Worthing
	1900 "	+ 4,77	+ 20 $\cdot$ "	"
	2100 "	+ 5,73	+ 24 $\cdot$ "	"

[1]) Z. T. aus Baedeker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern. Braunschweig 1911.

Fortsetzung der Tabelle.

	Temperatur	Thomsonkoeffizient in $\frac{\text{Mikrocal.}}{\text{Coulomb Grad}}$	Thomsonkoeffizient in $\frac{\text{Erg.}}{\text{elm. CGS.-Einh. Grad}}$	Beobachter
Kohle	1800 (absol.)	− 4,53	− 19	WORTHING
	2000 „	− 5,01	− 21	„
	2100 „	− 5,25	− 22	„
Silicium	46°	−225	$-942\cdot10^2$	KOENIGSBERGER und WEISS
	—	−164	−687· „	
Molybdänsulfid . . .	50	+ 27	+112· „	KOENIGSBERGER und WEISS
Graphit	50	+ 1	+ 4· „	KOENIGSBERGER und WEISS

Thermodynamische Behandlung der Thermoelektrizität.

Allgemeines. Die Anwendung der Thermodynamik auf die Thermoelektrizität durch Lord KELVIN[1]) war eine der ersten vollkommenen Anwendungen der beiden Hauptsätze überhaupt. Trotzdem ist die Prüfung der daraus hergeleiteten Sätze noch nicht als abgeschlossen anzusehen, wenigstens wenn man dafür eine vollständige Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie verlangt. In der Tat besteht hier ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Sätzen der Thermodynamik. Während nämlich Abweichungen der Beobachtungen vom Energiesatz, wie schon KELVIN hervorhob, nur auf Rechnung der Beobachtungsfehler gesetzt werden können, so bleibt bei der Anwendung des Entropiesatzes eine Unsicherheit bestehen. Findet sich nämlich, daß bei irgendeinem thermoelektrischen Prozeß die Gleichung $\Sigma \frac{Q}{T} = 0$ nicht zutrifft, so können zwar Beobachtungsfehler die Ursache sein, es ist aber auch möglich, daß irreversible Prozesse, nämlich die unvermeidbare Wärmeleitung, eine selbständige, nicht ausschaltbare Rolle bei den Vorgängen spielen, so daß nur eine Ungleichung $\Sigma \frac{Q}{T} < 0$ bestehen kann.

Die Entscheidung hierüber könnte, wie das Folgende zeigen wird, allein nach den Beobachtungsergebnissen, auch gegenwärtig noch zweifelhaft sein. Eine Reihe neuerer Beobachtungen, die in möglichst weitem Temperaturbereich und deshalb zweifellos unter schwierigen Verhältnissen angestellt waren, scheinen die Reversibilität nicht zuzulassen. Nun zeigt sich aber, daß in diesen Fällen die erhaltenen Zahlen schon dem ersten Hauptsatz so wenig standhalten, daß ein völliger Beweis oder Gegenbeweis betreffend den zweiten sich nicht auf sie stützen kann. Andere Beobachtungen liefern in beschränktem Umfang eine bessere, oft sehr vollkommene Bestätigung des Entropiesatzes. Sie lassen aber wieder die selbständige Anwendung der Energiesatzes, die ungleich mehr Einzeldaten erfordert, nicht zu.

Zweifellose Widersprüche mit der Annahme der Reversibilität sind noch nicht festgestellt; wir behalten sie daher bei, zumal sie allein eine einfache Formulierung der thermodynamischen Ansätze möglich macht.

Der erste Hauptsatz. Die Arbeitsleistung des elektrischen Stroms eines geschlossenen, vor äußeren Einwirkungen geschützten Thermoelements kann nur durch die in ihm selbst verfügbaren Wärmemengen, also die Peltier- und Thomsonwärmen gedeckt werden. Um die Energiebilanz eines Elements, das dem nebenstehenden Diagramm (Figur 226) entsprechen möge, aufzustellen, denken wir uns eine sehr kleine Elektrizitätsmenge $i\,dt$ unter der Wirkung der thermoelektrischen

[1]) W. THOMSON, Repr. of Papers I.

Kraft E zirkulieren. Dann sind sowohl die elektrische Arbeit $E i d t$ wie auch die Wärmeeffekte mit $i d t$ proportional, letztere nach den S. 715 und S. 719 angegebenen Sätzen. Unter Rücksicht auf die S. 716 und S. 719 gegebenen Vorzeichenfestsetzungen ergibt sich dann nach Division durch $i\,d\,t$:

Figur 226.

$$E = \Pi_\tau - \Pi_0 + \int_0^\tau \sigma_B\, d\tau - \int_0^\tau \sigma_A\, d\tau \ldots \quad (1)$$

und hiervon ist E naturgemäß positiv, da das sich selbst überlassene Element Arbeit leistet. Für eine Temperaturdifferenz von 1° folgt durch Differentiation:

$$e = \frac{dE}{d\tau} = \frac{d\Pi}{d\tau} + \sigma_B - \sigma_A \quad . \quad (1')$$

Die Prüfung dieser Gleichungen an den bisher untersuchten Thermopaaren, für die die drei Größen E, Π, σ hinreichend bekannt sind, ergibt, daß sich nirgends eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung zeigt. Es soll darum unter Verweis auf die Literatur[1]) hier von der Durchrechnung eines Beispiels abgesehen werden. Eine etwas vereinfachte Darstellung, die auch weniger Daten beansprucht, ist von Lecher[2]) ausgeführt worden unter Benutzung der Tatsache, daß der Peltiereffekt stets bei einer bestimmten Temperatur zu Null wird, nämlich, wie durch Anwendung des zweiten Hauptsatzes, aber ohne Annahme der Reversibilität bewiesen werden kann[3]), bei der Temperatur des Maximums der thermoelektrischen Kraft (s. S. 704). Ist τ gerade diese Temperatur, so wird:

$$E_{\max} = -\Pi_0 + \int_0^\tau (\sigma_B - \sigma_A)\, d\tau \quad .$$

Der Peltiereffekt braucht nur bei einer Temperatur, hier 0°, bekannt zu sein. Der Übergang auf beliebige Temperaturen macht keine Schwierigkeiten, besonders wenn man sich des von Lecher vorgeschlagenen Schemas der Darstellung durch Kurven bedient. Einige Beispiele der Berechnung sind von Lecher ausgeführt worden.

Schreiben wir schließlich (1') noch in der Form

$$\frac{d}{d\tau}(E - \Pi) = \sigma_B - \sigma_A \quad ,$$

so erscheint die Differenz der Thomsonwärmen als Temperaturkoeffizient der Differenz aus elektromotorischer Kraft und Peltierkoeffizient. Da diese Formulierung keine Hypothese zur Voraussetzung hat, so folgt, daß die direkte Beobachtung der Thomsonwärme nur an einem einzigen Metall und für eine Temperatur zu erfolgen braucht, um für alle übrigen aus der Differenz und der obigen Gleichung berechenbar zu sein. Im übrigen hat die Bestimmung selbständigen Wert nur für die Fälle, wo etwa $\frac{d\Pi}{d\tau}$ nicht hinreichend gut beobachtbar ist, was allerdings wohl meist der Fall ist.

Der zweite Hauptsatz. Bei jedem Prozeß, der sich bei mehreren Temperaturen abspielt, muß

$$\Sigma \frac{Q}{T} \leqq 0 \quad ,$$

[1]) K. Baedeker, Elektrische Erscheinungen in metallischen Leitern 1911. S. 78.
[2]) E. Lecher, Ann. d. Phys. 20. 480. 1906.
[3]) E. Lecher, Phys. Ztschr. 7. 34. 1906.

sein, wo Q die dem arbeitenden System bei den absoluten Temperaturen T zugeführten Wärmemengen sind. Das Gleichheitszeichen gilt für den Fall der Reversibilität. In einem arbeitenden Thermoelement sind Q die Peltier- und Thomsonwärmen, die Joulewärmen und die durch Leitung zu kälteren Stellen übergehenden Wärmemengen. Die Stellen, an denen spontane Abkühlung erfolgt, müssen durch Wärmezufuhr auf derselben Temperatur gehalten werden, dort ist also Q positiv. Hierbei ist jede Stelle des Thermoelements, nicht nur die Lötstellen, mit einem geeignet temperierten Reservoir verbunden zu denken, das die Temperatur konstant hält.

Der KELVINsche Ansatz berücksichtigt nun nur die reversibel auftretenden Wärmemengen, die Joulewärme und die Wärmeleitung werden nicht eingeführt. Für die erstere ist das unbedenklich, da sich bei sehr kleinen Strömen prinzipiell die ganze elektrische Energie in Arbeit verwandeln lassen würde, ohne daß der thermoelektrische Prozeß dadurch verändert wird. Die Unterdrückung der Wärmeleitung enthält dagegen die a priori nicht zu beweisende Voraussetzung, daß die reversibeln Anteile des Prozesses mit diesen irreversibeln in keinem selbständigen und notwendigen Zusammenhang stehen.

Um die Gleichung $\Sigma \frac{Q}{T} = 0$ anzuwenden, denken wir uns wieder eine sehr kleine Elektrizitätsmenge $i\,dt$ zirkulieren, die die Temperatur nirgends um endliche Beträge ändert, und der alle kalorischen Effekte proportional sind. Unter Weglassung des gemeinsamen Faktors $i\,dt$ können wir dann für ein Thermoelement, dessen Lötstellen auf den Temperaturen T_1 und T_2 ($T_2 > T_1$) sind, schreiben:

$$\frac{\Pi_2}{T_2} - \frac{\Pi_1}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\sigma_B}{T}\,dT - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\sigma_A}{T}\,dT = 0 \quad . \tag{2}$$

Die Betrachtung wird einfacher, wenn wir wieder nur unendlich wenig verschiedene Temperaturen T und $T + dT$ ins Auge fassen. Dann wird:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Pi}{T}\right) dT + \frac{\sigma_B - \sigma_A}{T}\,dT + 0 \quad ,$$

und hieraus einfacher:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Pi}{T}\right) + \frac{\sigma_B - \sigma_A}{T} = 0 \quad . \tag{2'}$$

Wir stellen diese Gleichung mit der aus dem ersten Hauptsatz abgeleiteten zusammen, welche in der Differentialform lautete:

$$\frac{d\Pi}{dT} + \sigma_B - \sigma_A = e \quad . \tag{1'}$$

Aus diesen zwei Gleichungen können wir einmal $\sigma_B - \sigma_A$, einmal Π eliminieren, und erhalten so zwei weitere Beziehungen, welche einmal nur die Peltierwärme, einmal nur die Thomsonwärme mit der Thermokraft verbinden. Setzen wir nämlich $\sigma_B - \sigma_A$ aus (1′) in (2′) ein, so ergibt sich nach einfacher Umformung:

$$e = \frac{\Pi}{T} \quad , \tag{3}$$

und wenn diese Gleichung wieder in (2′) eingeführt wird, folgt:

$$\frac{de}{dT} = \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} \quad . \tag{3'}$$

Es sei hervorgehoben, daß von den drei Gleichungen (2′), (3) und (3′), die die Größen Π, $\sigma_A - \sigma_B$, e jeweils paarweise miteinander verbinden, immer nur eine

an der Erfahrung geprüft werden darf, wenn es sich um die Frage der Reversibilität handelt; die beiden anderen müssen dann stets gleichzeitig mit ihr zutreffen oder versagen.

Gäbe es keinen Thomsoneffekt, so würde statt (3') gefunden werden $\frac{de}{dT} = 0$, also $e =$ const und $E =$ const $(T - 273)$ für alle Thermoelemente. Das Nichtzutreffen dieser Gleichung war der Anlaß zur Entdeckung des Thomsoneffekts.

Die direkte Prüfung der Kelvinschen Formeln ist viel öfter vorgenommen worden, als die der Folgerungen des ersten Hauptsatzes allein, denn sie ist leichter durchzuführen, da sie nur die Kenntnis eines der kalorischen Effekte und die Thermokraft für das untersuchte Metallpaar verlangt. Die älteren Arbeiten beziehen sich meist nur auf den Peltiereffekt. So lieferten Le Roux[1]), Edlund[2]), Sundell[3]) zunächst nur in relativem Maße den Nachweis, daß zwischen Π und e ein konstantes Verhältnis besteht mit allerdings ziemlich großen Beobachtungsfehlern. Eine absolute und recht genaue Bestimmung dieses Verhältnisses bei 0° C lieferte Jahn[4]) an 6 Thermopaaren. Battelli[5]) dehnte später die Messung auf ein größeres Temperaturbereich aus. Beide fanden die kalorischen Sätze innerhalb ihrer Beobachtungsfehler zutreffend. Von einer Wiedergabe ihrer Ergebnisse kann, da sie z. T. schon in die Handbuchliteratur[6]) übergegangen ist, abgesehen werden.

Unter den neueren Bearbeitern des Gegenstandes lieferten Beck[7]), Barker[8]), Caswell[9]), Jordan[10]), Oosterhuis[11]), Gottstein[12]) Bestätigungen der Gleichung (3) S. 725, z. T. nur in beschränktem Temperaturbereich. Ihre Zahlen sind in Tabelle VIII wiedergegeben.

Im Gegensatz zu diesen Arbeiten glaubt P. Cermak[13]) aus seinen Resultaten schließen zu können, daß die Abweichungen von der kalorischen Theorie die Beobachtungsfehler überträfen. Nun gilt aber gerade von dieser Arbeit das S. 723 über die Bestätigung des ersten Hauptsatzes Gesagte. Sie kann also wohl ohne weitere Nachprüfung noch nicht als Beweis gegen diese Annahme angesehen werden.

Die Beziehung zwischen Thomsonwärme und Thermokraft ist seltener direkt geprüft worden, auch hat sie ja neben der Beziehung zur Peltierwärme nach S. 725 weniger Bedeutung. Es gilt für sie im ganzen dasselbe wie für diese, d. h. die Beobachtungen bestätigen die Theorie innerhalb der Beobachtungsfehler, die hier aber naturgemäß größer sind. Tabelle IX enthält eine Zusammenstellung der vorhandenen Zahlen für die Temp. 100°. Es sind dort gegeben die Differenzen der Thomsonkoeffizienten (nach Tabelle VII) gegen den von Blei, der nach einer Messung von Cermak bei 100° etwa 0,4 cgs. beträgt. Daneben finden sich die Größen $\frac{de}{dt}$, auch gegen Blei. Es sind dies einfach die der Tabelle I (S. 706) entnommenen Koeffizienten β, welche etwa für 100° gelten sollten, da die meisten Werte der Tabelle VII sich auf das Intervall 0—200° beziehen.

---

1) E. P. Le Roux, Ann. Chim. Phys. (4) **10**. 201—291. 1867.
2) E. Edlund, Pogg. Ann. **143**. 404 u. 534. 1871.
3) A. Sundell, Pogg. Ann. **149**. 144. 1873.
4) H. Jahn, Wied. Ann. **34**. 755. 1888.
5) A. Battelli, Phys. Revue **2**. 546 u. 713. 1892.
6) Winkelmanns Handbuch 2. Aufl. **4**. 737. — K. Baedeker, El. Ersch. in met. Leitern. p. 84. 1911.
7) E. Beck, Diss. Zürich 1911. Vierteljahrsschrift Zürich **55**. 470. 1910.
8) H. C. Barker, Phys. Rev. **31**. 321. 1910.
9) A. E. Caswell, Phys. Rev. **33**. 379. 1911; ferner Beibl. **40**. 367. 1916.
10) F. W. Jordan, Phil. Mag. (6) 454. 1911
11) E. Oosterhuis, Arch. néerl. (3 A) **2**. 7 1912
12) G. Gottstein, Ann. d. Phys. (4) **43**. 1079. 1914.
13) P. Cermak, Jahrb. d. Rad. **8**. 241. 1911. Derselbe Gedanke findet sich bei E. Lecher, Ann. d. Phys. **20**. 495. 1906.

Tabelle VIII.

Vergleich zwischen Peltierkräften und Thermokräften nach neueren Bearbeitungen. (Alles in absolutem Maß.)

	Temp.	Peltier-koeffiz. Π	$\frac{\Pi}{T}$	e	Beobachter
Eisen-Konstantan	14 °	$1{,}360 \cdot 10^6$	4785	4744	Beck
Kupfer-Konstantan	15,5 °	1,021 · „	3587	3574	„
Eisen-Nickel	15 °	0,960 · „	3330	3270	„
Cadmium-Nickel	15 °	0,641 · „	2225	2280	„
Zink-Nickel	15 °	0,643 · „	2230	2215	„
Kupfer-Nickel	14,4 °	0,580 · „	2020	2075	„
Kupfer-Nickel	25 °	0,649 · „	2180	—	Barker
Kupfer-Nickel	22 °	0,600 · „	2030	2151	Caswell
Kupfer-Silber	18 °	0,003 · „	10	20	„
Kupfer-Aluminium	16 °	0,070 · „	242	309	„
Kupfer-Platin	17 °	0,085 · „	293	229	„
Kupfer-Wismut	18 °	1,61 · „	5530	5484	„
Kupfer-Wismut ⊥ Achse	22,5 °	1,59 · „	5380	ca. 6000	Jordan
Eisen-Quecksilber	18,45 °	0,4878 · „	1675,0	1671,0	Oosterhuis
	56,5 °	0,5336 · „	1629,6	1615,2	„
	99,64 °	0,5814 · „	1561,1	1542,4	„
	131,65 °	0,6036 · „	1491,7	1482,1	„
	182,3 °	0,6324 · „	1389,3	1379,4	„
Silicium I-Eisen	17 °	15,21 · „	52300	56000	Gottstein
Silicium II-Eisen	21 °	14,87 · „	67500	64100	„
Molybdänglanz I-Eisen	23,5 °	20,10 · „	70600	73900	„
Molybdänglanz II-Eisen	23,5 °	14,62 · „	49300	46300	„
Graphit-Eisen	20 °	0,244 · „	997	976	„

Tabelle IX.

(Zur Bestätigung der Kelvinschen Theorie über die Beziehung zwischen Thomsonwärme und Thermokraft. Vergleichsmetall ist Blei. Temperatur immer 100° C., alles in absol. Energienmaß.)

	$\sigma - \sigma_{Pb}$	$\frac{\sigma - \sigma_{Pb}}{T}$	β
Quecksilber	$- 9{,}0 \cdot 10^2$	−2,4	−1,7
Kupfer	+ 1,6 · „	+0,43	+0,8
Silber	+ 3,1 · „	+0,83	+0,76
Platin	− 9,5 · „	−2,5	−2,1
Cadmium	+10,5 · „	+3,8	+3,4
Zink	+ 3,0 · „	+0,8	+1,6
Eisen	−12,8 · „	−3,4	−3,0
Konstantan	−21,5 · „	−5,8	−6,0

Beim Vergleich ist zu berücksichtigen, daß die Koeffizienten der beiden letzten Kolumnen nicht am selben Stück gewonnen sind, sondern wahllos den Werten der Tabelle I und VII entnommen sind.

Die Gültigkeit der obigen Formel 3′ wurde speziell von Gottstein[1]) an den Substanzen Silicium, Molybdänglanz und Graphit geprüft, für welche er selbst die Thermokraft in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt hatte, während Weiss[2]) an denselben die Thomsonwärme gemessen. In der Formel

$$\frac{de}{dT} = \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T}$$

bezieht sich σ_A auf die Substanz, σ_B auf das Eisen, für welches

$$\sigma_B = -\frac{2{,}61 \text{ Mikrocal.}}{\text{Coulomb-Grad}} = -10{,}9 \cdot 10^2 \frac{\text{Erg.}}{\text{elm. CGS. Grad}}$$

bei der Temperatur etwa 50° angenommen wurde.

Für Silicium-Eisen bestimmte Gottstein

$$\frac{de}{dT} = -1{,}1 \text{ Mikrovolt} = -110 \text{ (CGS.) bei etwa } 50^0 \quad ,$$

σ_A war von Weiss bestimmt worden zu $-942 \cdot 10^2$ bzw. $-687 \cdot 10^2$ (cgs).

$\frac{\sigma_A - \sigma_B}{T}$ ergibt daher im ersten Fall − 289, im zweiten Fall − 209 (CGS.). Die Formel stimmt also wohl dem Vorzeichen nach, auch der Größenordnung nach, aber durchaus nicht quantitativ.

Bei Molybdänglanz-Eisen war $\frac{de}{dT} = +0{,}76$ Mikrovolt $= +76$ (CGS.), wogegen σ_A von Weiss bestimmt war zu $+112 \cdot 10^2$ (CGS.). Daher ergibt $\frac{\sigma_A - \sigma_B}{T}$ den Wert $+38$ (cgs), der auch dem Vorzeichen und der Größenordnung nach, aber nicht quantitativ stimmt.

Endlich für Graphit war $\frac{de}{dT}$ rund gleich 4 CGS., also $T\frac{de}{dt}$ gleich 1290. Da $\sigma_B = -1090$ ist, ergibt sich $\sigma_A = 200$ (cgs), während die Messungen von Weiss ca. 400 (cgs) ergeben haben. Auch hier stimmt also nur das Vorzeichen und die Größenordnung. Da die Wärmeleitung bei diesen Substanzen gegenüber dee Elektrizitätsleitung eine viel größere Rolle spielt als bei den reinen Metallen, dir Abweichungen aber von dem aus der Reversibilität gezogenen Gesetz $T\frac{de}{dT} = \sigma_B - \sigma_A$ nicht größer sind, als bei den Metallen, so ist zu schließen, daß es nicht die Irreversibilität ist, welche die Gleichung unrichtig macht, sondern daß, wenn die Abweichungen nicht auf Beobachtungsfehlern beruhen, noch eine unbekannte Ursache hier mitwirkt[3].)

Zu diesem Schluß gelangt auch Oosterhuis[4]), der an der Kette Eisen–Quecksilber den Peltiereffekt genau gemessen hatte (oben S. 718) und der sehr gute Bestätigung der Formel $Te = \Pi$ gefunden hatte. Der Thomsoneffekt war an demselben Eisen von Aalderink[5]) und am Quecksilber von Schoute[6]) für verschiedene Temperaturen gemessen worden. Es ergab sich für:

---

[1]) G. Gottstein, Ann. d. Phys. (4) **43**. 1079. 1914.
[2]) J. Weiss, Ann. d. Phys. (4) **38**. 696. 1912.
[3]) Siehe auch A. Szarvassi, Ann. d. Phys. (4) **17**. 255. 1905.
[4]) E. Oosterhuis, Arch. néerl. (III A) **2**. 7. 1912.
[5]) A. Aalderink, Arch. néerl. (II) **15**. 321. 1910.
[6]) C. Schoute, Arch. néerl. (II) **12**. 175. 1907.

t	$\sigma_{Hg}\cdot 10^8$	$\sigma_{Fe}\cdot 10^8$	$\sigma_{Hg}-\sigma_{Fe}\cdot 10^8$
50	−162 g-cal	+220 g-cal	−382 g-cal
100	−205 "	− 24 "	−181 "
150	−250 "	−269 "	+ 19 "

Dagegen ergab sich für dieselben Temperaturen $T\frac{de}{dT}10^8 = 118, +161, +209$ g-cal, so daß also von einer Übereinstimmung, auch bei Annahme großer Fehler in der Messung der σ, keine Rede ist.

Eine genauere Betrachtung zeigt, daß die Peltierwärme und die Thomsonwärme zusammen nicht ausreichen, um die Energie des thermoelektrischen Stroms zu liefern. Weitere genaue Messungen von E, Π, σ an denselben möglichst reinen Materialien sind unbedingt zur Klärung dieser Fragen erforderlich.

Spezielle Theorien der Thermoelektrizität.

Die KELVINsche thermodynamische Theorie braucht keine speziellen Voraussetzungen über die Natur des thermoelektrischen Prozesses. Sie geht aus von den beobachtbaren Größen e, Π, σ und führt auf Beziehungen nur zwischen diesen. Eine Vervollständigung vom reinthermodynamischen Standpunkt ist nur in der Hinsicht möglich, daß die Annahme der Reversibilität fallen gelassen wird, und die Mitwirkung der Wärmeleitung auf die Wärmeübertragung nach tieferen Temperaturen einbezogen wird. Dies ist durch BOLTZMANN[1]) geschehen. Die thermodynamische Theorie ist damit endgültig abgeschlossen, aber über die Richtigkeit der nun naturgemäß nur in Form von Ungleichungen auftretenden Resultaten kann nun die Beobachtung nicht mehr eindeutig entscheiden.

Durch eine ziemlich große Reihe weiterer Arbeiten[2]) ist versucht worden, die KELVINsche Theorie weiter auszubauen durch spezielle Annahmen über den Sitz der elektromotorischen Kraft im Thermoelement. Diese kann in den Kontaktstellen, oder in den ungleich temperierten homogenen Leiterstücken, oder in beiden zusammen zu suchen sein. Die Sätze der Thermodynamik lassen sich natürlich auch unter Zugrundelegung bestimmter Annahmen hierüber eindeutig formulieren. Nun sind aber keine Versuche bekannt, welche irgendwelche sicheren Schlüsse über Kontaktpotentiale oder Potentialdifferenzen durch Temperaturunterschiede allein gestatten. Jedenfalls können die Beobachtungen über VOLTAsche Kontaktpotentialdifferenzen nicht hierher gezählt werden, da diese hauptsächlich oder vielleicht ausschließlich durch die Oberflächenbeschaffenheit der Leiter bestimmt werden. Daher beziehen sich auch die Ergebnisse der bezeichneten Arbeiten wesentlich auf Dinge, die nicht direkt an der Erfahrung geprüft werden können. So ist noch unlängst durch LECHER[3]) gezeigt worden, daß alle hier gewonnenen Resultate mit der Beobachtung und mit KELVINS Theorie ohne weiteres in Einklang gebracht werden können. Es bleibt als positives Resultat außerdem nur die Feststellung übrig, daß die im Leitersystem einzeln vorhandenen elektrischen Kräfte jedenfalls nicht ohne weiteres aus den Peltier- und Thomsonwirkungen in der Weise erschlossen werden dürfen, daß die kalorischen Effekte direkt als Maß der Arbeitsleistung gegen jene Kräfte angesehen werden, wenigstens ist dies nicht die allgemeinste mögliche Annahme. Es ist damit immerhin eine Basis für die im nächsten Abschnitt darzustellenden Elektronentheorien gegeben.

---

[1]) L. BOLTZMANN, Wien. Ber. **96.** 2. Abt. 1258. 1887. Ges. Abh. **3.** 321.

[2]) E. BUDDE, Pogg. Ann. **153.** 343. 1874. Wied. Ann. **21.** 277. 1884; **25.** 564. 1885; **30.** 664. 1887. — F. KOHLRAUSCH, Pogg. Ann. **156.** 661. 1875. Wied. Ann. **23.** 477. 1884. — H. A. LORENTZ, Arch. néerl. **20.** 129. 1885. Wied. Ann. **36.** 593. 1889. — M. PLANCK, Wied. Ann. **36.** 624. 1889 a. u. in diesen Arbeiten zitierte Autoren.

[3]) E. LECHER, Ann. d. Phys. (4) **20.** 495. 1906.

Elektronentheorien der Thermoelektrizität. Spezielle und ziemlich anschauliche Vorstellungen über die Vorgänge im Thermoelement wurden eingeführt durch die Elektronentheorie der Metalle, durch RIECKE, DRUDE, H. A. LORENTZ, J. J. THOMSON.[1] Die in dem vorigen Abschnitt bezeichneten Theorien von BUDDE, KOHLRAUSCH usw. erhalten dadurch eine etwas bestimmtere Unterlage. Die Formulierung der Elektronentheorien, also auch ihre Resultate, sind noch ziemlich verschieden, allerdings mehr in den auftretenden Koeffizienten, als in der allgemeinen Form. Wir wollen uns im folgenden der neueren, einfacheren Form dieser Theorie bedienen, die für die Darstellung der elektrischen Vorgänge in Metallen nur eine Art frei beweglicher Teilchen annimmt, die als wesensgleich mit den in den Kathodenstrahlen auftretenden Elektronen angesehen werden. Nach dieser besonders durch H. A. LORENTZ begründeten Auffassung spielt sich in einem geschlossenen Thermoelement folgender Vorgang ab.

In den verschieden temperierten und aus verschiedenen Materialien bestehenden Teilen des Leiterkreises sind die Elektronen in verschiedener Konzentration vorhanden und zeigen auch verschieden mittlere Geschwindigkeit der Wärmebewegung. Die Folge davon sind Diffusionsströme, also Bewegungen von elektrischen Ladungen. Diese Ströme werden selbst wieder durch die so verursachten elektrischen Kräfte reguliert. Im stationären Zustand wird als Summe über den geschlossenen Kreis eine elektromotorische Kraft auftreten, eben die thermoelektrische Kraft. Die kalorischen Effekte von PELTIER und THOMSON sind das Resultat des Energiestroms, welcher durch die Elektronen in Gestalt von kinetischer Energie mitgeführt wird. Die Berechnung, die hier nicht verfolgt werden kann, führt zu folgendem Resultat: Sind bei einer bestimmten Temperatur die Elektronenzahlen pro ccm in den beiden Metallen n_A und n_B, ist α die Zunahme der mittleren kinetischen Energie eines Elektrons pro Grad Temperaturzunahme, ein Betrag, der in A und B gleich angenommen wird, und ist ε die Elektronenladung, so wird die Thermokraft

$$e = \frac{2}{3} \frac{\alpha}{\varepsilon} \lg \frac{n_A}{n_B} .$$

Der Koeffizient des Logarithmus läßt sich noch in anschauliche Form bringen, wenn wir die von DRUDE eingeführte Annahme zulassen, daß α auch gleich der Zunahme der kinetischen Energie eines Gasmoleküls pro Grad, also eine universelle Konstante sei. In der kinetischen Gastheorie ist:

$$\tfrac{1}{3} N m v^2 = R T \quad ,$$

wo $R = 8{,}316 \cdot 10^7$, wenn N die Zahl der Moleküle pro Mol ist. Hieraus findet sich

$$\tfrac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T$$

und

$$\alpha = \frac{d}{d T} (\tfrac{1}{2} m v^2) = \frac{3}{2} \frac{R}{N} .$$

Nimmt man dazu, daß die Äquivalentladung $F = 96470$ Coulomb gleich $N \varepsilon$ ist, so wird schließlich:

$$\frac{\alpha}{\varepsilon} = \frac{3}{2} \frac{R}{F}$$

und damit die Thermokraft:

$$e = \frac{R}{F} \lg \frac{n_A}{n_B} . \tag{4}$$

[1]) E. RIECKE, Wied. Ann. 66. 381 u. 545. 1898. — P. DRUDE, Ann. d. Phys. (4) 1. 584. 1900. — H. A. LORENTZ, Arch. néerl. (2) 10. 336. 1905. — J. J. THOMSON, Korpuskulartheorie d. Materie. Braunschweig 1908. Kap. IV.

Die Peltier- und Thomsonwirkungen, die auf dem LORENTZschen Wege gefunden werden, genügen der KELVINschen Theorie und sind danach aus der obigen Formel leicht ableitbar. Auch die anderen allgemeinen Sätze der Thermoelektrizität, z. B. der der thermoelektrischen Spannungsreihe, werden durch die obige Formel befriedigt, so daß sie jedenfalls in ihrer allgemeinen Form als sehr plausibel angesehen werden muß. In der Tat gelangen auch die übrigen Elektronentheorien zu sehr ähnlichen Resultaten.

Wir wollen noch die J. J. THOMSONsche[1]) Betrachtungsweise verfolgen, die einen sehr direkten Weg einschlägt. Hier fallen alle kinetischen Überlegungen weg; die Schlußweise geht nur von Gleichgewichtsbetrachtungen aus, stellt also per se die Beschreibung eines reversibeln Prozesses dar, und muß schon darum den KELVINschen Gleichungen genügen. Zunächst soll die Kontaktpotentialdifferenz V_{AB} zweier Metalle A und B berechnet werden. Zu dem Zweck sehen wir die Elektronen im Metall wie ein ideales Gas an mit einem Druck P gleich dem eines materiellen Gases gleicher Konzentration. Aus dem Metall A denken wir uns die einem Mol entsprechende Elektronenmenge $N = \frac{F}{\varepsilon}$ entnommen und nach B versetzt. Es erfordert dies einmal die elektrische Arbeit $V_{AB} \cdot F$, andererseits ist die Arbeit aufzuwenden, durch welche ein Mol eines idealen Gases von P_A auf P_B gebracht wird, also $R\,T \log \frac{P_A}{P_B}$. Ist Gleichgewicht vorhanden, so müssen die beiden Arbeiten zusammen Null ergeben. Hieraus erhält man direkt:

$$V_{AB} = \frac{R}{F}\, T \lg \frac{P_A}{P_B} = \frac{R}{F}\, T \lg \frac{n_A}{n_B} \;.$$

In ähnlicher Weise wird die Potentialdifferenz im ungleich temperierten Leiter erhalten als:

$$d\,V_A = \frac{R}{F}\, T \frac{d}{d\,T} (\lg P_A)\, d\,T \;.$$

Um die gesamte Thermokraft im Element zu erhalten, sind zwei Glieder der ersten Form (für die beiden Lötstellen) und zwei der zweiten unter Rücksicht auf die Vorzeichen zu summieren. Man erhält dabei, auf die Temperaturdifferenz 1° berechnet:

$$e = \frac{R}{F} \lg \frac{P_A}{P_B} = \frac{R}{F} \lg \frac{n_A}{n_B} \;.$$

Also identisch mit dem LORENTZschen Ausdruck. Die Peltier- und Thomsoneffekte werden direkt als Arbeitsleistungen des Stroms gegen die Potentialdifferenzen V_{AB} und $d\,V_A$ betrachtet. Nach den S. 729 bezeichneten Theorien können also so diese Größen nicht in ihrer allgemeinsten Form erhalten werden.

Die aus einem Ausdruck wie 4 (S. 730) zu ziehenden quantitativen Folgerungen sind im wesentlichen erschöpft mit dem, was über die Bestätigung der allgemeinen thermoelektrischen Sätze gesagt war. Weitergehende Schlüsse setzen Kenntnisse über die Elektronenkonzentrationen in den Leitern voraus, die nicht vorhanden sind. Immerhin läßt sich absehen, daß einige Beobachtungstatsachen so nicht oder nur ungenügend erklärt werden. So hat I. J. THOMSON selbst auf die Schwierigkeiten hingewiesen, daß die Beobachtungen (s. S. 708), wonach beim Schmelzpunkt kein Sprung in der Thermokraft auftritt, zu dem eigentümlichen Schluß führen würden, daß die Elektronenkonzentration im Leiter sich beim Schmelzen nicht ändert. Weiter sei darauf hingewiesen, daß der thermoelektrische Unterschied verschiedener Richtungen in anisotropen Kristallen (s. S. 711) durch Formeln wie (4) nicht zum Ausdruck gebracht werden kann. Schließlich

[1]) J. J. THOMSON, Korpuskulartheorie d. Materie. Braunschweig 1908. p. 71.

ergibt sich auch für die Gruppe der schlechten metallischen Leiter eine wenig plausible Folgerung. Da diese nach Tabelle II meist große, aber sowohl positive wie negative Thermokräfte gegen Kupfer zeigen, mußte man nach (4) annehmen, daß die Elektronenkonzentration teils viel kleiner, teils viel größer als in Kupfer (und anderen guten Leitern) ist. Diese Folgerung ist aber nach den Beobachtungen über die Leitfähigkeit nicht eben plausibel.

Diese Schwierigkeiten werden umgangen durch eine auf anderer Gundlage aufgebaute Elektronentheorie der Thermoelektrizität, die 1910 gleichzeitig durch Krüger und Baedeker[1]) veröffentlicht wurde. Sie soll im folgenden Abschnitt dargestellt werden.

Elektronendampfdrucktheorien der Thermoelektrizität. Die Grundlagen der nun wiederzugebenden Theorie liefern die Beobachtungen über die Elektronenemission erhitzter Leiter, die in ihren ersten Anfängen schon auf Du Fay (1725) zurückgehen, und die neuerer Zeit besonders durch O. W. Richardson[2]) einer neuen eingehenden Untersuchung unterzogen worden sind. Das für unseren Zweck Wesentliche an diesen Erscheinungen läßt sich in folgende Sätze zusammenfassen.

1. Negative Elektrizität in Form von Elektronen ($\frac{\varepsilon}{m}$ wie bei Kathodenstrahlen) wird im Vakuum von Leitern in Glühzustand dauernd abgegeben. Die pro sec und ccm emittierte Menge ist nur Funktion der Temperatur und der Natur des Leiters, sie hängt nicht von der Zeit ab. Das Gesetz der Abhängigkeit von der Temperatur hat dieselbe Form wie das eines Dampfdrucks. Der Vorgang läßt sich demnach vergleichen mit einem richtigen Verdampfungsprozeß der Elektrizität, wie H. A. Wilson[3]) bemerkt hat.

2. Für die Verteilung der Geschwindigkeiten unter den emittierten Elektronen gilt der Maxwellsche Satz. Ihre mittlere kinetische Energie ist gleich der der Moleküle eines idealen Gases von gleicher Temperatur.

Mit einigen Verallgemeinerungen können wir daraus für unseren Zweck folgende Prinzipien abstrahieren:

Wir schreiben jedem metallischen Leiter bei jeder Temperatur einen bestimmten Elektronendampfdruck zu, der etwa in einem Hohlraum im Innern des Leiters dauernd herrschen muß. Dem in einem solchen Hohlraum vorhandenen Elektronenschwarm schreiben wir direkt die Eigenschaften eines einatomigen idealen Gases zu, also eine angebbare spezifische Wärme und Dichte.

Die Größe des anzunehmenden Dampfdrucks läßt sich aus den Beobachtungen über die im Sättigungsstrom entladene Elektrizitätsmenge berechnen.[4]) Es ist aber wohl nicht wahrscheinlich, daß die so erhaltenen Werte wirklich den im Gleichgewichtszustand herrschenden Dampfdrucken entsprechen, denn wahrscheinlich ist die Größe der Sättigungsströme mindestens ebenso sehr durch die Oberflächenbeschaffenheit des Leiters beeinflußt, wie die Voltaschen Kontaktpotentialdifferenzen, und es können beide nicht ohne weiteres für thermoelektrische Berechnungen verwendet werden. Es hindert das nicht, einen bestimmten Dampfdruck als existierend vorauszusehen.

Wie aus diesen Grundlagen der Wert der Thermokraft zweier Metalle zu bestimmen ist, sei nach der von Baedeker gegebenen einfachen Schlußweise skizziert.

---

[1]) F. Krüger, Phys. Ztschr. **11**. 800. 1910 und **12**. 360. 1911. — K. Baedeker, Phys. Ztschr. **11**. 809. 1910. Ann. d. Phys. (4) **35**. 75. 1911.

[2]) O. W. Richardson, Cambr. Phil. Proc. **11**. **286**. 1901. Phil. Mag. (6) **20**. 173. 1910; **23**. 263. 1912. Phys. Ztschr. **14**. 793. 1913.

[3]) H. A. Wilson, Phil. Trans. **202**. 243. 1903.

[4]) K. Baedeker, Ann. d. Phys. (4) **35**. 76. 1911.

Die im einzelnen strengere KRÜGERsche Methode ist umständlicher und führt auch zu komplizierteren Resultaten, die eine Prüfung an der Erfahrung noch nicht zulassen.[1])

Wir denken uns dem Metall A bei der Temperatur P die Elektrizitätsmenge $-F$ in Dampfform bei einem Druck p_A entnommen. Dieses Gas möge in einem Kreisprozeß die im Thermoelement vorkommenden Drucke und Temperaturen in der Art durchlaufen, wie es das folgende Schema angibt:

$$\begin{array}{ccc} T \cdot p_A & \rightarrow & T + dT \cdot p_A + dp_A \\ \uparrow & & \downarrow \\ T \cdot p_B & \leftarrow & T + dT \cdot p_B + dp_B \end{array}$$

Am Schluß werde diese molekulare Elektrizitätsmenge dem Metall A bei T wieder zugeführt, so daß der Anfangszustand wieder hergestellt ist. Die gesamte bei diesem Kreisprozeß verfügbare Arbeit ist durch Summation der den einzelnen Phasen entsprechenden Beträge berechenbar, und findet sich zu:

$$+ R \lg \frac{p_A}{p_B} dT \quad .$$

Ihr Ertrag wird gleichgesetzt der elektrischen Arbeit, die beim Zirkulieren der Elektrizitätsmenge $F = +9647$ im Sinne der elektromotorischen Kraft vom Element geleistet wird, also gleich $e F d T$. So findet sich:

$$e = \frac{R}{F} \lg \frac{p_A}{p_B} \quad .$$

Der Richtungssinn des **positiven** Thermostroms im Element muß natürlich entgegengesetzt sein, wie der der Pfeile im obigen Schema. Nach der S. 703 eingeführten Bezeichnungsweise heißt dann A thermoelektrisch positiv gegen B, und es ergibt sich der Satz, daß das Metall mit höherem Elektronendampfdruck thermoelektrisch positiv ist gegen das mit niederem. Bei Einführung BRIGGIscher Logarithmen findet sich in Zahlen:

$$e = 1{,}985 \cdot 10^4 \log \text{brigg} \frac{p_A}{p_B} \quad . \tag{5}$$

Diese Formel läßt eine ganze Reihe von Sätzen für die Thermokraft ablesen[2]); denn wenn auch direkte Werte für die Dampfdrucke p_A und p_B nicht bekannt sind, so existieren doch eine ganze Anzahl allgemeiner thermodynamischer Gesetze über den Dampfdruck, die angewendet werden können. Direkt an der Erfahrung können folgende Sätze geprüft werden:

1. Aus der Gleichheit des Dampfdrucks von flüssiger und fester Phase eines Körpers folgt direkt, daß ein Metall beim Schmelzpunkt seine Thermokraft gegen ein zweites nicht unstetig ändern kann. Über die Bestätigung dieses Satzes s. S. 708.

2. Die Betrachtung der Lösungen liefert folgende Sätze. Zusatz eines Metalls in einem zweiten muß dessen Dampfdruck vermindern, wenn es sich im Zustand der (verdünnten) Lösung befindet. Mithin müssen verdünnte Legierungen, welche diese Bedingung erfüllen, thermoelektrisch negativ gegen das lösende Metall sein. Dies trifft nach S. 709 in der Mehrzahl der Fälle zu. Verdünnte Lösungen sollten — soweit das gelöste Metall nicht selbst zum Dampfdruck beiträgt — bei gleichen Äquivalentkonzentrationen gleiche Dampfdrucke, also gleiche Thermokräfte gegen das Lösungsmittel zeigen, und zwar für jedes Atomprozent 0,86 Mikrovolt, unabhängig von der Temperatur.[3]) Der Größenordnung nach stimmt dieser für ein

---

[1]) Siehe auch O. W. RICHARDSON, Phil. Mag. (6) 23. 263. 1912.

[2]) K. BAEDEKER, l. c. 83f.

[3]) Berechnung bei BAEDEKER, l. c. 87.

atomige gelöste Metalle berechnete Wert mit den durchschnittlich beobachteten überein. Indes unterliegt die Berechnung hier zu vielen Voraussetzungen, um eindeutig zu sein.

3. Eine zahlenmäßige Prüfung der Gl. 5 kann mit Hilfe der S. 708 angegebenen Resultate über die Thermokraft des jodhaltigen Kupferjodürs ausgeführt werden. Setzen wir für diesen Körper die Elektronendampfdrucke entsprechend dem HENRYschen Satz proportional der Elektronenkonzentration, und nehmen für diese — unter sonst gleichen Umständen — die Leitfähigkeit $\varkappa$ des Präparats als Maß an, so erhalten wir die Thermokraft zweier verschieden leitender Präparate gegeneinander als:

$$e = \frac{R}{F} \lg \frac{\varkappa_A}{\varkappa_B} ,$$

oder in Zahlen:

$$e = 1{,}985 \cdot 10^4 \log \text{brigg} \frac{\varkappa_A}{\varkappa_B} \quad . \quad (6)$$

e kann auch als die Differenz der der direkten Messung besser zugänglichen Thermokräfte der Präparate A und B gegen irgendein Normalmetall angesehen werden, wie sie in Tabelle S. 708, angegeben worden sind. Der Vergleich dieser Resultate mit der Beobachtung zeigt in der Tat[1]), daß eine Darstellung der Thermokraft durch den Logarithmus der Leitfähigkeit gut möglich ist. Der Zahlenfaktor wird dabei zu $1{,}777 \cdot 10^4$ abs. Einheiten, statt $1{,}985 \cdot 10^4$ gefunden. Es muß bemerkt werden, daß eine Gleichung wie 6 auch aus der LORENTZschen und THOMSONschen Form der Elektronentheorie folgen würde. Ihre Bestätigung durch die Beobachtung ist also nicht als ein Beweis gegen diese Theorien anzusehen.

KRÜGER[2]) macht mit Recht darauf aufmerksam, daß bei dem obigen Schema von BAEDEKER je ein Stück der Metalle A und B sich auf den Temperaturen T bzw. $T + dT$ befinden. Das Temperaturgefälle liegt also nicht in den Metallen, sondern in dem von Elektronen erfüllten freien Raum. Für diesen Fall ergibt sich, wie oben, mit Notwendigkeit:

$$e = \frac{R}{F} \lg \frac{P_A}{P_B}$$

und auch

$$\frac{dE}{dT} = \frac{E}{T} .$$

Daraus folgt, daß die Peltierwärme Π gleich der Potentialdifferenz in der Grenzfläche zweier Metalle wäre, was allgemein nicht notwendig und nicht richtig ist, wie schon PLANCK[3]) und H. A. LORENTZ[4]) (s. o. S. 729) gezeigt haben. Daraus würde folgen, daß beim Übergang der Elektronen aus einem Metall in ein anderes oder in das Vakuum keine Anziehungskräfte zu überwinden wären. Nimmt man solche Anziehungskräfte aber an, so enthält die Peltierwärme und ebenso die Thomsonwärme einen elektrischen und einen nichtelektrischen Anteil, welcher letztere in der obigen Ableitung nicht vorhanden ist, wohl aber in der Thoerie von KRÜGER. Beobachtungen jedoch, welche diese Anteile zu trennen gestatten, liegen bisher nicht vor.

---

1) K. BAEDEKER, Phys. Ztschr. 13. 1080. 1912.
2) F. KRÜGER, Phys. Ztschr. 12. 360.
3) M. PLANCK, Wied. Ann. 36. 624. 1883.
4) H. A. LORENTZ, Wied. Ann. 36. 593. 1889.

Namenregister.



Sachregister.

Druckfehler.

S. 469 Z. 6 v. u. soll es heißen: 2. Vergleichung usw. statt a) Vergleichung.
S. 507 Z. 21 v. u. ist zu streichen: 1. Allgemeine Fassung.
S. 555 Z. 13 v. u. ist zu streichen: A.
S. 560 Z. 14 v. u. soll es heißen: 3. statt B.
S. 570 Z. 24 v. o. ist zu setzen: B. Vorausberechnung usw.
S. 595 Z. 16 v. o. ist zu setzen: Anhang; statt 5.

